

**RÖNTGENOGRAPHISCHE STRUKTURBESTIMMUNG DES
2-BROM-4-BROMMETHYLEN-3-FLUORENYLIDEN-
SPIRO [CYCLOBUTAN-1,9'-FLUOREN] ,
EINES DIMEREN AUS 1-BROM-3,3-BIPHENYLEN-ALLEN.**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Walter Wendling
aus Berlin

1973

RÖNTGENOGRAPHISCHE STRUKTURBESTIMMUNG DES
2-BROM-4-BROMMETHYLEN-3-FLUORENYLIDEN-
SPIRO [CYCLOBUTAN-1,9'-FLUOREN] ,
EINES DIMEREN AUS 1-BROM-3,3-BIPHENYLEN-ALLEN.

inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Walter Wendling
aus Berlin

Erster Bericht: Prof. Dr. G. Ruban

Zweiter Bericht: Prof. Dr. D. Rewicki

Mündliche Prüfung am: 20. 12. 1973



Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	5
2. Vorbereitende Arbeiten	9
2.1. Züchtung von Einkristallen	9
2.2. Dichte und linearer Absorptionskoeffizient	9
2.3. Kristallsystem, Gitterkonstanten und Raumgruppe	10
3. Intensitäten und Strukturamplituden	12
3.1. Intensitätsmessung auf dem AED	12
3.2. Absorptionskorrektur und Korrelation	15
3.3. Ermittlung der Strukturamplituden	17
3.4. Kritik der Meßergebnisse	19
4. Auffindung des Strukturgerüsts	26
4.1. Die Pattersonsynthese	26
4.2. Die ersten Fourier-Synthesen	36
5. Verfeinerung der Struktur	37
5.1. Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate	37
5.2. Aufsuchen der Wasserstoff-Atome	52
5.3. Beseitigung von Fehlern durch Sekundärextinktion	54
5.4. Berücksichtigung neuer Werte für die H-Atomform- faktoren	55
6. Diskussion der Ergebnisse	58
7. Zusammenfassung	71
8. Literaturverzeichnis	73
ANHANG Tabelle 9	75
Tabelle 10	85

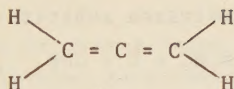


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543104_0007

1. Einleitung

Das Allen hat die Formel



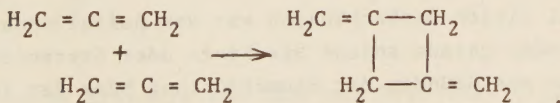
Es ist der Grundkörper einer sehr interessanten Gruppe von Verbindungen, deren wesentliches Merkmal das Paar kumulierter Kohlenstoffdoppelbindungen ist. Ein aus jüngster Zeit stammender Überblick über die Chemie der Allene findet sich in (1).

Seit einer Reihe von Jahren hat unter anderem die Dimerisierung des Allens und seiner Abkömmlinge grosses Interesse gefunden. Es handelt sich dabei um eine Reaktion, die bei einigen Allenderivaten bereits bei Zimmertemperatur so rasch abläuft, dass eine Isolierung des Monomeren noch nicht gelungen ist, bei anderen wird sie durch mehrstündiges Erhitzen praktisch quantitativ. Das Besondere nun daran ist die Beobachtung, dass trotz der theoretisch möglichen grossen Mannigfaltigkeit von Reaktionsprodukten oftmals eine recht eng begrenzte Selektivität besteht, die ihrerseits Grundlage für eingehende reaktionsmechanistische Betrachtungen bildet.

Sieht man von einigen Sonderfällen ab, so führt die Dimerisierung der Allene zu Abkömmlingen des Dimethylenecyclobutans. Schon im Falle des unsubstituierten Allens bestehen hier zwei Möglichkeiten:



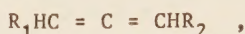
I



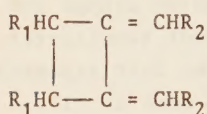
II

aber auch nur in diesem Falle ist bisher neben I eine geringere Menge der Verbindung II beobachtet worden. Substituierte Allene führten stets nur zu Abkömmlingen des 1,2-Dimethylencyclobutans I.

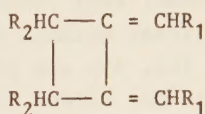
Betrachtet man jetzt unsymmetrisch substituierte Allene der Form



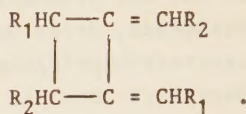
so sind wiederum drei Strukturisomere möglich:



III



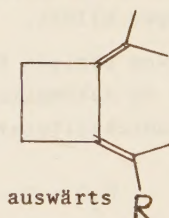
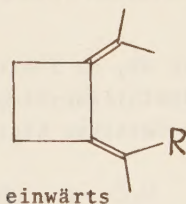
IV



V

Von den beiden symmetrischen Dimeren, III und IV, entsteht in der Regel nur dasjenige, welches das stärker substituierte oder konjugierte C-Atom exocyclisch trägt.

Schliesslich erkennt man leicht, dass jedes dieser Strukturisomeren noch in 6 bzw. 8 Stereoisomeren auftreten kann, da für die am Ring sitzenden R-Gruppen die cis- oder trans-Anordnung möglich ist, während die R-Gruppen an den doppelgebundenen C-Atomen "einwärts" oder "auswärts" gerichtet sein können:



Aber auch hier tritt regelmässig nur eine kleine Auswahl der Möglichkeiten im Dimerengemisch auf, so dass man von einer Stereospezifität der Reaktion spricht.

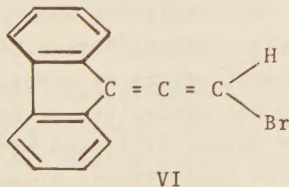
Bei all diesen Beobachtungen war das Auffallende, dass man immer wieder gerade solche Struktur- oder Stereoisomere vorfand, die man aus Gründen der Raumerfüllung oder der thermodynamischen Stabilität am wenigsten erwartet hätte (2 - 5), z.B. mit zwei einwärts-orientierten exocyclischen Substituenten. So ist es verständlich, dass schon seit Beginn dieser Untersuchungen

intensive Betrachtungen über die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen angestellt wurden, wobei in den letzten Jahren die an Boden gewinnende Molekül-Orbital-Theorie als Basis diente (1,4 - 6).

Bei der Durchsicht der Literatur zeigt sich jedoch ein recht bedauerlicher Mangel solcher Betrachtungen darin, dass sie sich oftmals auf falsche oder zumindest unsichere Vorstellungen von der Struktur bzw. sterischen Konfiguration der zugrundeliegenden Substanzen stützten, was aus den wiederholt anzutreffenden Korrekturen von Ergebnissen früherer Arbeiten hervorgeht (5,7 - 11). Insbesondere waren es chemische sowie UV- und IR-spektroskopische Untersuchungen, die zu falschen Schlussfolgerungen führten. Zuverlässiger scheint die in den letzten Jahren sehr intensiv betriebene NMR-Spektroskopie zu sein. Aber auch sie bleibt in jedem Falle eine Frage der richtigen Interpretation, und oft bleibt sie aus prinzipiellen Gründen eine Antwort schuldig.

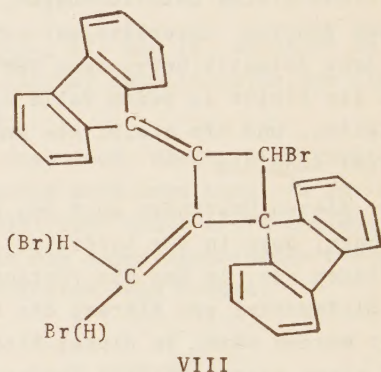
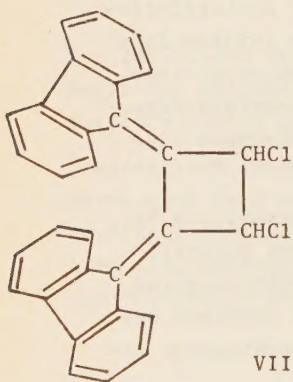
Unter diesen Umständen darf man es wohl als verwunderlich bezeichnen, dass in der Literatur nicht ein einziges Beispiel zu finden war, in dem die röntgenographische Strukturanalyse als Hilfsmittel zur Klärung der hier anstehenden Probleme benutzt worden wäre. In dieser Richtung soll die vorliegende Arbeit einen ersten Beitrag liefern.

Bei der zu untersuchenden Verbindung handelt es sich um ein Dimeres des 1-Brom-3,3 -biphenylen-allens VI.



Diese Verbindung wurde erstmals von TANI und TODA 1964 (12) in einer Ausbeute von 75% hergestellt, indem sie Phosphortribromid auf 9-Äthynylfluoren-9-ol in Essigsäure einwirken ließen. Die Autoren erkannten allerdings nicht, dass es sich bei

der von ihnen erhaltenen Verbindung um ein Dimerisationsprodukt von VI handelte. Eine wesentliche Rolle bei der Zuordnung der obigen Struktur spielte der Vergleich des UV-Spektrums mit dem der entsprechenden Chlorverbindung, die bereits 1955 von HENNION und FLECK (13) dargestellt und von diesen ebenfalls als das Monomere angesehen wurde. Bezüglich dieser letzteren Verbindung hatte jedoch NAGASE 1961 (7) gezeigt, daß es sich um ein Dimerisationsprodukt handelte. Auf Grund seiner Untersuchungen gelangte er für die dimere Chlorverbindung zu der symmetrischen Formel VII:



Danach lag es nahe, auch für die Bromverbindung eine dimere Form anzunehmen. Der diesbezügliche Nachweis wurde in letzter Zeit von REWICKI (11) mit Hilfe von chemischen und spektroskopischen Untersuchungen erbracht. Diese führten jedoch zu der unsymmetrischen Form VIII. Dabei gelang es nicht, die Frage nach der sterischen Anordnung des exocyclischen Bromatoms eindeutig zu beantworten (in der Formel VIII sind beide Möglichkeiten angedeutet). Der Wunsch nach Klärung dieser Frage sowie nach einer endgültigen Bestätigung der Gesamtstruktur war der Ausgangspunkt für die hier unternommene röntgenographische Strukturanalyse.

2. Vorbereitende Arbeiten

2.1. Züchtung von Einkristallen.

Die zu untersuchende Substanz, die uns von Herrn Prof. Rewicki zur Verfügung gestellt wurde, lag in Form von dunkelgelben, feinkristallinen Blättchen vor. Es mußten daher zunächst einmal größere Einkristalle gezüchtet werden. Versuche, durch Eindunstenlassen von Lösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur zu brauchbaren Einkristallen zu kommen, schlugen fehl. Erfolgreich hingegen war die Kristallzüchtung durch langsames Abkühlen einer Lösung der Substanz in einem Gemisch aus 1 Teil Benzol und 2 Teilen Äthanol, in welchem sie in der Wärme recht gut, bei Zimmertemperatur aber nur mäßig löslich war.

Die Durchführung geschah sehr einfach in folgender Weise: In ein 1l-Dewargefäß wurde zu drei Vierteln Wasser von 65°C gegeben. Einige Reagensgläser wurden dann etwa zur Hälfte mit einer bei 65°C nahezu gesättigten Lösung der Substanz im Benzol-Äthanol-Gemisch gefüllt, verkorkt, um ein Verdunsten des Lösungsmittels zu verhindern, und mit einer Drahtschlinge in das Wasser des Dewargefäßes gehängt. Der Verschluß des Dewargefäßes erfolgte durch einen gut eingepaßten Deckel aus ca. 5 cm dickem Styropor, durch welchen noch ein Thermometer geführt werden kann. Unter diesen Bedingungen kühlte sich der Inhalt des Gefäßes erst im Verlauf von etwa 2 Tagen bis auf Zimmertemperatur ab, und es bildeten sich tafelförmige Kriställchen von einigen Zehntelmillimetern Kantenlängen und bis zu 0,2 mm Dicke.

2.2. Dichte und linearer Absorptionskoeffizient.

Die auf die soeben beschriebene Weise erhaltenen Einkristalle eigneten sich ausgezeichnet für die Dichtebestimmung nach der Schwebemethode. Als Medium diente Thoulets Lösung, die mit Wasser verdünnt wurde. Das Ergebnis der Messung war

$$\rho = 1,57 \text{ [g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{]}.$$

Mithilfe der Dichte ist man nun in der Lage, den linearen Absorptionskoeffizienten μ der Substanz auszurechnen, der für die später durchzuführende Absorptionskorrektur der Intensitäten

benötigt wird. Hierzu macht man Gebrauch von der Additivität der Massenabsorptionskoeffizienten μ/ρ der einzelnen Elemente einer Verbindung mit ihren jeweiligen Gewichtsbrüchen zum μ/ρ der Verbindung. Auf der Basis der Bruttoformel $C_{30}H_{18}Br_2$ ergibt sich für die zu allen Messungen verwendete $CuK\alpha$ -Strahlung

$$\mu = 51,3 \text{ [cm}^{-1}\text{]} .$$

Die Werte für die Massenabsorptionskoeffizienten der drei Elemente wurden (14c), S. 162, entnommen.

2.3. Kristallsystem, Gitterkonstanten und Raumgruppe.

Zur Ermittlung der kristallographischen Daten wurden von den gezüchteten Einkristallen der Substanz Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen gemacht, und zwar sowohl um die Achse senkrecht zur Tafelenebene als auch um eine in dieser Ebene liegende Achse. Die Weissenbergdiagramme wurden bis einschließlich der 2. Schichtlinie aufgenommen. Es wurde mit Nickelfolie gefilterte Kupferstrahlung verwendet.

Die Betrachtung der Aufnahmen sowie die Umzeichnung in das reziproke Gitter, die mit Hilfe eines von LUGER (15) geschriebenen Programmes vorgenommen wurde, zeigten, daß die Kristalle monoklin waren, wobei die Achse senkrecht zur Tafelenebene die ausgezeichnete Achse b war.

Die Gitterkonstanten wurden zunächst näherungsweise über die Filmaufnahmen ermittelt. Die für die spätere Vermessung der Intensitäten auf dem Automatischen Einkristalldiffraktometer der Firma Siemens (AED) erforderlichen genauen Werte der Gitterkonstanten wurden mit Hilfe dieses Gerätes selbst erhalten, indem für eine Anzahl geeigneter Reflexe unter Verwendung einer Schlitzblende vor dem Detektor genaue θ - bzw. ϕ -Werte für die Intensitätsmaxima ermittelt wurden. Für diese Operation wurde ein senkrecht zur Tafelenebene aufgeklebter Kristall benutzt, dessen b-Achse also mit der ϕ -Teilkreisachse zusammenfiel (für eine nähere Beschreibung des AED sowie der Arbeitsweise damit s. (16)). Es ergaben sich folgende Werte für die Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a &= 11,992 \pm 0,002 \text{ [\AA]} \\ b &= 23,425 \pm 0,001 \text{ [\AA]} \\ c &= 8,108 \pm 0,001 \text{ [\AA]} \\ \beta &= 95,66 \pm 0,02 \text{ [}^\circ\text{]} \end{aligned}$$

Aus diesen läßt sich das Volumen der Elementarzelle berechnen, das in Verbindung mit der Dichte und dem Molekulargewicht der Substanz unter Berücksichtigung der Loschmidtschen Zahl die Anzahl Z der Formeleinheiten pro Elementarzelle liefert:

$$Z = 3,99 \approx 4$$

Bei der den obigen Gitterkonstanten zugrundeliegenden Achsenwahl entnimmt man den Weissenberg-Aufnahmen bzw. den zugeordneten reziproken Gittern folgende Auslöschungsgesetze:

$h0l$ nur für $h = 2n$ vorhanden

$0k0$ nur für $k = 2n$ vorhanden.

Dem entspricht eindeutig die Raumgruppe $P2_1/a$, deren Symmetriegerüst und allgemeine Punktlage in Abb. 1 dargestellt ist (14a). Daneben sind die Koordinaten der allgemeinen Punktlage angegeben.

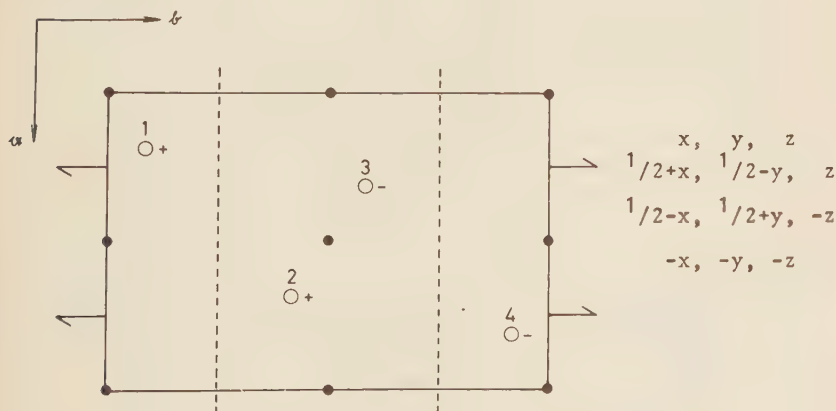


Abb. 1: Symmetriegerüst und allgemeine Punktlage in der Raumgruppe $P2_1/a$

Da die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle mit der Zähligkeit der allgemeinen Punktlage übereinstimmt, ist es wahrscheinlich, daß sich alle Atome eines Moleküls in allgemeiner 4-zähliger Punktlage befinden, so daß keine Eigensymmetrie des Moleküls vorhanden ist. Das entspricht auch den Erwartungen.

3. Intensitäten und Strukturamplituden

3.1. Intensitätsmessung auf dem AED.

Den für die Messung der Reflexintensitäten auf dem AED verwendeten Kristall zeigt Abb. 2. Seine Abmessungen waren etwa $0,6 \times 0,4 \times 0,2 \text{ mm}^3$.

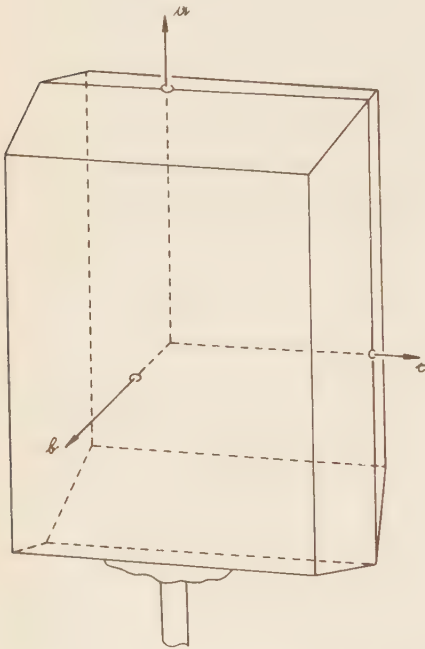


Abb. 2: Zur Intensitätsmessung verwendeter Einkristall mit eingezeichneten Gitterachsen

Mit Rücksicht auf die Absorptionsverhältnisse wurde dieser Kristall nicht, wie bei der Gitterkonstantenbestimmung, senkrecht zur Tafel Ebene, also parallel zur b -Achse, sondern parallel zur a -Achse aufgeklebt. Die erforderlichen Eingabelochstreifen zur Steuerung des Gerätes für die Messung nach der Fünfwertmethode (vgl. (16)) wurden mithilfe eines Programms von RUBAN (17) hergestellt. Dabei werden die Reflexe entsprechend einem gewissen Bereich des reziproken Gitters zwischen einer unteren und einer oberen θ -Grenze schichtweise abgetastet. In unserem Fall wurden die Reflexe in den beiden Oktanten (hkl) und $(hk\bar{l})$ im Bereich $4,6^\circ \leq \theta \leq 60,0^\circ$ vermessen, wobei die Schichten, die allgemein senkrecht

zur ϕ -Kreisachse angeordnet sind, hier also senkrecht zur ϕ -Achse bzw. parallel zur θ^*, τ^* -Ebene waren, d.h. jeweils konstanten h-Index hatten.

Die spätere Normierung der gemessenen Einzelreflexintensitäten auf ein gemeinsames Niveau basiert auf der in regelmäßigen Abständen wiederholten Messung eines bestimmten Referenzreflexes. Diesem Zweck diente bei uns der Reflex (0 14 0) mit $\theta = 27,41^\circ$ in der Äquatorschicht, der nach je zehn fortlaufenden Reflexmessungen erneut angefahren und vermessen wurde. Bei der Auswertung der Ergebnisse auf dem Ausgabelochstreifen, die ebenfalls mit einem Programm von RUBAN (17) durchgeführt wurde, wurden die Änderungen der Meßwerte für diesen Referenzreflex in geeigneter Weise zur Ermittlung eines fortlaufenden Korrekturfaktors benutzt, mit dem die Meßwerte der Einzelreflexe multipliziert wurden. Der Mittelwert der ersten zehn Intensitätsmessungen am Referenzreflex entsprach dabei dem Korrekturfaktor 1,0.

Auf diese Weise konnten natürlich nur solche Reflexe automatisch vom Programm skaliert werden, die in einem zusammenhängenden Meßvorgang ausgewertet worden waren, d.h. deren Eingabedaten auf einem zusammenhängenden Eingabelochstreifen und deren Meßergebnisse somit auf einem zusammenhängenden Ausgabelochstreifen enthalten waren. Das waren im Durchschnitt etwa 700 Reflexe, die jeweils einer bestimmten Anzahl von Schichten des reziproken Gitters entsprachen und eine Skalierungsgruppe bildeten. In unserem Falle verteilte sich die Gesamtheit der Meßwerte auf 5 Skalierungsgruppen, deren wesentliche Daten in der Tabelle 1 zusammengefaßt sind:

Tabelle 1:

Nr.	Schichten	$T_{RR(1-10)}$	Skal.-Faktor
1	0. - 1.	786 144	1,2720
2	2. - 3.	1009 892	0,9902
3	4. - 5.	969 560	1,0314
4	6. - 8.	938 420	1,0656
5	9. -13.	882 308	1,1334
Kontr.	0.	876 880	1,1404

Dabei bedeutet der Inhalt von

Spalte 1	die Nummer der Skalierungsgruppe,
Spalte 2	die Nummern der Schichten des reziproken Gitters, die in der betreffenden Skalierungsgruppe zusammengefaßt sind, nach dem weiter oben Gesagten also die Werte der h-Indizes der Reflexe,
Spalte 3	den Mittelwert der ersten 10 Intensitätsmessungen des Referenzreflexes in Impulsen,
Spalte 4	den Faktor, mit dem die aus der Auswertung des Ausgabelochstreifens resultierenden korrigierten Intensitätswerte aller Reflexe der betreffenden Skalierungsgruppe zu multiplizieren sind, um einem Meßwert von 1 000 000 Impulsen für den Referenzreflex zu entsprechen.

Mithilfe dieses Skalierungsfaktors, der bei der weiteren Verwertung der Ergebnisse anzuwenden ist (s. Abschnitt 3.3.), erfolgt also die endgültige Normierung der gemessenen Intensitäten auch zwischen den einzelnen Skalierungsgruppen.

Die in der 6. Zeile der Tabelle aufgeführten Daten gehören zu einer am Schluß der ganzen Meßreihe durchgeführten Wiederholungsmessung der halben 0. Schicht, d.h. der Reflexe (Ok1) für $k, l \geq 0$. Wir kommen auf diese Messung in den Abschnitten 3.2. und 3.4. zurück.

Die verwendete Röhre war eine Feinfokusröhre mit Kupferanode, die für diese Messung erstmals eingesetzt wurde. Sie wurde für die Registrierung der 1. Skalierungsgruppe mit 35 kV und 20 mA betrieben. Von der 2. Skalierungsgruppe an betrugen die Betriebsdaten 35 kV, 28 mA. Das ist der Grund für den starken Anstieg der registrierten Intensitätswerte und den entsprechenden Abfall des Skalierungsfaktors beim Übergang von der 1. zur 2. Skalierungsgruppe. Nicht ganz so eindeutig ist der weitere Verlauf der Messung zu erklären, bei dem innerhalb von 15 Tagen (die gesamte Vermessung des Kristalls dauerte 19 Tage) ein kontinuierlicher Intensitätsverlust von insgesamt 15% zu be-

obachten war. Am wahrscheinlichsten ist der Grund hierfür in einer Abnahme der Intensitätsausbeute der Röntgenröhre zu suchen. Bei anschließenden Messungen mit dieser Röhre an verschiedenen anderen Substanzen konnte nämlich weiterhin ein Absinken der Referenzreflexintensität während der Meßreihe beobachtet werden, und ca. 4 Monate später wurde die Röhre völlig unbrauchbar. Eine andere Möglichkeit zur Deutung dieses Intensitätsdefizits werden wir noch im Abschnitt 3.4. diskutieren.

Die Gesamtzahl der vermessenen unabhängigen Reflexe betrug 3362. Davon waren 264 "nicht beobachtete" Reflexe, d.h. solche, bei denen der resultierende Wert für die Intensität nicht größer war als die statistische Streuung des Ergebnisses auf Grund der registrierten Gesamtimpulszahl von Reflex und Untergrund.

3.2. Absorptionskorrektur und Korrelation.

Die ersten, zur Ermittlung des Strukturgerüsts dienenden Berechnungen (Pattersonsynthese, erste Fourier-Synthesen, s. Abschnitt 4.) wurden unmittelbar unter Verwendung der wie eben beschrieben erhaltenen Meßwerte für die Intensitäten der Reflexe durchgeführt. Um jedoch die späteren Verfeinerungsrechnungen möglichst günstig verlaufen zu lassen, erschien es zweckmäßig, die gemessenen Intensitäten hierfür noch einer Absorptionskorrektur zu unterwerfen, da ja der lineare Absorptionskoeffizient μ mit $51,3 \text{ cm}^{-1}$ infolge des Bromgehalts der Verbindung einen für organische Substanzen relativ hohen Wert hatte und außerdem die Abmessungen des Kristalls an die obere Grenze des üblichen reichten.

Für die Berechnung der Transmissionskoeffizienten der einzelnen Reflexe diente das Programm ABSCOR (16). Es wurde mit der vorgesehenen Maximalzahl von 512 Integrationspunkten im Kristallvolumen gearbeitet. Für die Reflexe (Ok1) wurden alle drei vorhandenen Datensätze mit eingegeben. Die ersten beiden rührten daher, daß innerhalb der ersten Skalierungsgruppe (s. Tab.1) die Reflexe (Ok1) für positive und negative Werte von 1 vermessen worden waren. Wegen der Zugehörigkeit des Kristalls zur Lauegruppe $C_{2h} - 2/m$ gilt nun $|F_{Ok1}| = |F_{Ok\bar{1}}|$. Abgesehen vom

Fall 1 = 0 lagen hier also für jeden Strukturfaktor zwei unabhängige Meßwerte vor, wobei lediglich die Transmissionskoeffizienten unterschiedlich sein konnten. Deshalb war auch die Absorptionskorrektur vor der Korrelation dieser Meßwerte erforderlich. Den dritten Datensatz lieferte die am Schluß der ganzen Meßreihe durchgeführte Wiederholungsmessung der halben Äquatorschicht. Auf diese Weise betrug die Gesamtzahl der zu berechnenden Transmissionskoeffizienten 3728. In Anbetracht der Kristallgestalt (Abb. 2), bei der neun Begrenzungsflächen zu berücksichtigen waren, bedeutete das einen sehr erheblichen Rechenaufwand. Dennoch benötigte die zur Verfügung stehende Großrechenanlage IBM 360/67 hierfür nur eine knappe halbe Stunde. Unter solchen Umständen ist die Durchführung einer Absorptionskorrektur auch dann gerechtfertigt, wenn das Maß der zu erwartenden oder tatsächlichen Verbesserung der Ergebnisse hierdurch nicht gerade überwältigend ist. Diesen Eindruck haben im vorliegenden Falle leider zwei mit dem Programm ORFLS vorgenommene Verfeinerungsrechnungen nach der Methode der kleinsten Quadrate hervorgerufen, von denen die eine vor, die andere nach Anbringung der Absorptionskorrektur und Durchführung der Korrelation der Okl-Reflexe, sonst aber unter exakt gleichen Voraussetzungen erfolgte, und zwar wurden Skalierungsfaktoren, Orts- und individuelle isotrope Temperaturparameter von den 2 Brom- und den 30 Kohlenstoffatomen der asymmetrischen Einheit variiert. Der resultierende R-Wert betrug im ersten Fall 16,5%, im zweiten 15,2%. Sieht man sich die Liste der Transmissionskoeffizienten an, so stellt man fest, daß diese zwischen den Werten 0,14 und 0,40 variieren, was eigentlich einen größeren Effekt versprechen sollte. Wahrscheinlich ist es aber so, daß der volle Einfluß der Absorptionskorrektur sich erst in den letzten Stadien der Verfeinerung, d.h. also bei anisotroper Temperaturkorrektur und Berücksichtigung der Wasserstoffatome, geltend macht, wofür die entsprechende Vergleichsrechnung fehlt.

Die an die Absorptionskorrektur anschließende Korrelation der drei Meßwertsätze für Okl-Reflexe geschah mit dem Programm CORREL von RUBAN (17). Hierbei wird zunächst jedem Einzelmeß-

wert entsprechend seiner prozentualen Streuung ein Gewicht zugeordnet. Dann wird für jede Meßreihe die bewichtete Summe über alle Einzelwerte gebildet und diese für die 2. und evtl. weitere Meßreihen mit der bewichteten Summe für die 1. Meßreihe verglichen, um auf diese Weise Skalierungsfaktoren zur Anpassung an die 1. Meßreihe zu erhalten. In unserem Falle wurden als 1. Meßreihe die Werte der 1. Skalierungsgruppe und als 2. Meßreihe die Werte der Kontrollmessung eingegeben, und zwar im Verhältnis der jeweiligen Skalierungsfaktoren aus den Referenzreflexmessungen, also im Verhältnis 1,2720 : 1,1404 (s. Tabelle 1). Dabei ergab sich als weiterer Skalierungsfaktor für die 2. Meßreihe statt des theoretisch zu erwartenden Wertes 1,00 der Wert 1,0270. Aus den mit den endgültigen Skalierungsfaktoren multiplizierten gleichartigen Einzelwerten der verschiedenen Meßreihen werden dann schließlich die bewichteten Mittelwerte gebildet. Diese wurden bei den Verfeinerungsrechnungen im Paket der unabhängigen Reflexe für Okl verwendet.

3.3. Ermittlung der Strukturamplituden.

Der erste Schritt bei der Auswertung der Meßergebnisse besteht in der Ermittlung der Strukturamplituden, d.h. der Absolutbeträge der Strukturfaktoren F_{hkl} , aus den Intensitäten der einzelnen Reflexe. Bei der Formulierung des hier bestehenden Zusammenhanges ist zu berücksichtigen, daß die gemessenen Intensitäten in zweifacher Hinsicht Relativwerte sind: Erstens besteht eine Abhängigkeit der Meßwerte von den jeweiligen Meßbedingungen, so daß unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden können, wenn man mehrere voneinander unabhängige Meßreihen durchführt, ebenso, wie bei der Aufgliederung einer Meßreihe in mehrere voneinander unabhängige Gruppen. Dies Problem kann dadurch bewältigt werden, daß man alle Einzelmessungen auf den Meßwert eines bestimmten Referenzreflexes zurückführt und dadurch normiert, wie das bereits ausführlich beschrieben wurde. Darüberhinaus liegen aber selbst nach einer solchen Normierung die Intensitäten aller Reflexe zwar in einer einheitlichen, aber immer noch willkürlichen und nicht

absoluten Einheit vor, so daß die aus der Beugungstheorie erhältliche exakte Beziehung zwischen Strukturamplitude und Intensität eines Reflexes nicht unmittelbar auszuwerten ist, sondern noch einen unbekannten Faktor enthält, in den man dann alle sonstigen konstanten Faktoren der Intensitätsformel einbeziehen kann. Den resultierenden Faktor könnte man als Absolutierungsfaktor bezeichnen.

Auf Grund dieser Betrachtungen läßt sich die gefragte Beziehung folgendermaßen formulieren:

$$C_i \cdot I_{hkl}^i = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \cdot \sin 2\theta} \cdot A_{hkl} \cdot \left| \frac{1}{c_o} \cdot F_{hkl} \right|^2.$$

Hierin bedeuten:

I_{hkl}^i die aus einer zusammenhängenden Meßreihe unter einheitlichen Bedingungen erhaltenen Intensitätswerte der Reflexe (hkl),

C_i den der einzelnen Meßreihe zugeordneten Skalierungsfaktor, über den die verschiedenen unabhängigen Meßreihen aufeinander normiert werden,

$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \cdot \sin 2\theta}$ den Polarisations- und Lorentzfaktor, meist LP abgekürzt, in der für die Messung auf einem Eulerwiegen-Diffraktometer gültigen Form,

A_{hkl} den Transmissionskoeffizienten des Reflexes (hkl),

$\left| \frac{1}{c_o} \cdot F_{hkl} \right|$ den Betrag des noch um einen unbekannten Faktor c_o vom absoluten Strukturfaktor F_{hkl} abweichenden relativen Strukturfaktors, im allgemeinen als F_{hkl}^{rel} bezeichnet, derart, daß gilt:

$$c_o \cdot F_{hkl}^{rel} = F_{hkl}.$$

Ein Teil der Auswertung dieser Formel, nämlich die Division der I_{hkl}^i durch die A_{hkl} , wurde bereits durch das Programm ABSCOR besorgt, das neue Lochkarten mit entsprechend korrigierten Intensitätswerten herausgab. Die weiteren Schritte, nämlich die Multiplikation der so korrigierten Intensitäten mit den C_i der einzelnen Skalierungsgruppen, die Division durch den LP-Faktor und das Ziehen der Wurzel, um schließlich die relativen Struk-

turamplituden $|F_{hkl}^{rel}|$ zu liefern, erledigte das Programm DATRDN aus dem Programmsystem X-RAY 67 (18). Eine Absolutierung der Strukturamplituden erfolgte erst in den späteren Stadien der Arbeit auf der Grundlage eines Strukturmodells, das die theoretische Berechnung von Strukturamplituden gestattete. In solchen Fällen ist es die Regel, den Absolutierungsfaktor c_0 durch Vergleich der relativen Strukturamplituden aus beobachteten Intensitäten mit den in absolutem Maß vorliegenden berechneten Werten (" F_c ") zu bestimmen:

$$c_0 = \frac{\sum_{hkl} |F_c(hkl)|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}^{rel}|} .$$

Üblicherweise wird auch diese Bestimmung getrennt für die einzelnen Skalierungsgruppen durchgeführt, weshalb man bei Messungen auf einem Einkristall-Diffraktometer, bei dem man die Einhaltung weitgehend konstanter Meßbedingungen recht gut in der Hand hat, meist auf die vorausgehende Normierung mit den C_i verzichtet und diese automatisch im Zuge der eben beschriebenen Absolutierung nachholt. Hat man jedoch eine Normierung über die Faktoren C_i auf der Basis von Referenzreflexmessungen vorher bewirkt, so sollte bei der späteren Absolutierung ein konstantes c_0 für alle Skalierungsgruppen zu erwarten sein. Auf diesen Punkt werden wir im folgenden Abschnitt noch zurückkommen.

Außer den relativen Strukturamplituden berechnet das Programm DATRDN noch unter anderem die Werte der Atomformfaktoren der beteiligten Atomsorten für jeden einzelnen Reflex durch Interpolation aus entsprechenden Stützpunktwerten als Funktion von $\sin\theta/\lambda$. Die hierfür erforderlichen Eingabewerte für die Atomsorten Brom, Kohlenstoff und Wasserstoff wurden der Tabelle in (14c), S. 202, entnommen.

3.4. Kritik der Meßergebnisse.

Im vorstehenden Abschnitt wurde bereits ausgeführt, daß bei einer korrekten Normierung der einzelnen Skalierungsgruppen auf der Basis der Referenzreflexmessungen, wie sie im vorliegenden Falle mit Hilfe der Skalierungsfaktoren aus Tabelle 1 erfolgte, ein für alle Skalierungsgruppen gleichbleibender Absolutierungs-

faktor c_0 erhalten werden müßte. Leider war das nun in keiner Weise der Fall, und es erscheint angebracht, sich hierzu noch einige Gedanken zu machen.

Zu diesem Zweck müssen wir einen Vorgriff auf die erst im Abschnitt 5. näher zu besprechenden Verfeinerungsrechnungen tun. Bei allen Ausgleichsrechnungen nach der Methode der kleinsten Quadrate werden auch die Absolutierungsfaktoren für jede Skalierungsgruppe gesondert als zu optimierende Variablen betrachtet. Dabei traten am Anfang, insbesondere bei der Verwendung isotroper Temperaturfaktoren, ganz erhebliche Diskrepanzen auf. Mit fortschreitender Verbesserung (Übergang zu anisotropen Temperaturfaktoren, Hinzunahme der Wasserstoffatome usw.) glichen sich die Absolutierungsfaktoren der einzelnen Gruppen mehr und mehr an, eine gewisse Abweichung blieb jedoch bis zum Schluß bestehen. Zur Verdeutlichung dieses Effektes möge die Tabelle 2 dienen. Hier sind die zur Rede stehenden Ergebnisse von drei Verfeinerungsrechnungen nebeneinandergestellt. (1) und (2) entsprechen den Rechnungen, von denen schon im Zusammenhang mit der Absorptionskorrektur die Rede war, vor bzw. nach deren Durchführung. (3) entspricht der letzten überhaupt vorgenommenen Verfeinerungsrechnung dieser Arbeit. In der ersten Zeile findet sich der dem Endresultat der jeweiligen Verfeinerung zugeordnete R-Wert. Die folgenden Zeilen enthalten die Quotienten c_0^i / c_0^1 , wobei $i = 1, \dots, 5$ die in der ersten Spalte der Tabelle angegebene Nummer der Skalierungsgruppe bedeutet. Das ist deshalb sinnvoll, weil es nicht auf den Wert des Absolutierungsfaktors an sich, sondern auf seine Konstanz ankommt.

Tabelle 2:

	(1)	(2)	(3)
R-Wert	16,5 %	15,2 %	4,1 %
i = 1	1,0000	1,0000	1,0000
2	1,0110	1,0247	1,0014
3	1,0671	1,0741	1,0007
4	1,2260	1,2200	1,0269
5	1,6380	1,5472	1,0959

Wie man sieht, ist schon durch die Absorptionskorrektur eine gewisse Verbesserung im Verlauf der Absolutierungsfaktoren bewirkt worden, was man noch neben der Verbesserung des R-Wertes als ein Positivum werten könnte. Einen sehr günstigen Eindruck macht auch die Tatsache, daß bei der letzten Verfeinerungsrechnung (3) die ersten drei Skalierungsgruppen einen praktisch konstanten Absolutierungsfaktor erhalten, ohne daß diese Faktoren während des Optimierungsverfahrens als Variable irgendwelchen Beschränkungen unterworfen worden wären. Um so mehr Bedeutung hat man aber wohl der Tatsache beizumessen, daß die beiden letzten Skalierungsgruppen auch in der endgültigen Verfeinerung noch merklich abweichende Absolutierungsfaktoren behalten.

Aus Größe und Richtung dieser Abweichungen ergibt sich zunächst die Folgerung, daß offenbar in den höheren Schichten der letzten Skalierungsgruppen ein Intensitätsdefizit vorgelegen hat, und zwar zunehmend mit wachsender Schichtebenennummer. Dabei möge gleich noch angemerkt werden, daß z.B. die knapp 10%, um die der Absolutierungsfaktor der Gruppe 5 zu groß ist, einem Intensitätsdefizit von rund 20% entsprechen, da dieser Faktor mit seinem Quadrat in die Intensitätsformel eingeht. Die Frage wäre nun zu klären, wie ein solches Defizit verstanden werden könnte. Da eine Normierung über den Referenzreflex vorausgegangen ist, handelt es sich bei diesem mittleren Intensitätsdefizit über die ganze Skalierungsgruppe um eine Größe, die die am Referenzreflex beobachtete Intensitätsminderung überschreitet, d.h. also ganz allgemein, es besteht eine Abhängigkeit des Intensitätsschwundes vom jeweiligen Reflex, wobei dieser Schwund offenbar für Reflexe in hohen Schichten des reziproken Gitters besonders groß wird. Auf Grund dieses Sachverhalts drängt sich zur Deutung dieser Erscheinung eine Abhängigkeit vom θ -Wert der einzelnen Reflexe auf, denn gerade in den höheren Schichten des reziproken Gitters häufen sich die Reflexe mit hohen θ -Werten. Daß an solchen Reflexen ein überdurchschnittlicher Intensitätsschwund auftreten kann, hat bereits DREISSIG (16) beobachtet, übrigens ebenfalls an einer Brom enthaltenden organischen Verbindung. Er führt das auf die Einwirkung der Rönt-

Tabelle 3:

h k l	$\vartheta [^\circ]$	$I_1 [\text{Imp}]$	$I_2 [\text{Imp}]$	$\frac{I_2 - I_1}{I_2} \cdot 100$	$S_2 [\%]$
0 24 0	52,11	201 832	202 837	+ 0,5	1,2
0 26 0	58,75	35 055	33 928	- 3,3	5,8
0 24 1	52,65	25 795	23 597	- 9,3	8,2
0 26 1	59,34	525 969	514 811	- 2,2	0,9
0 23 2	51,26	113 167	109 611	- 3,2	2,0
0 24 2	54,28	235 731	229 264	- 2,8	1,1
0 22 3	51,08	293 427	284 036	- 3,3	0,9
0 23 3	53,97	90 781	87 826	- 3,4	2,5
0 21 4	52,10	140 219	139 382	- 0,6	1,7
0 22 4	54,88	127 154	123 165	- 3,2	1,9
0 23 4	57,91	68 736	67 965	- 1,1	3,3
0 19 5	51,83	32 423	28 946	- 12,0	8,0
0 20 5	54,35	197 123	193 685	- 1,8	1,4
0 21 5	57,08	158 658	160 295	+ 1,0	1,6
0 16 6	51,05	52 098	55 746	+ 6,5	4,6
0 18 6	55,45	62 444	63 183	+ 1,2	3,9
0 13 7	52,49	97 543	97 881	+ 0,3	2,8
0 14 7	54,24	57 207	53 959	- 6,0	5,0
0 16 7	58,27	72 664	70 153	- 3,6	3,7
0 2 8	50,05	59 138	57 864	- 2,2	4,1
0 3 8	50,36	33 190	37 232	+ 10,8	6,2
0 4 8	50,80	38 246	36 555	- 4,6	6,4
0 5 8	51,37	64 609	61 093	- 5,7	4,0
0 11 8	57,68	109 160	106 263	- 2,7	2,6
0 0 9	59,22	127 790	128 333	+ 0,4	2,2
0 2 9	59,51	46 549	44 083	- 5,6	5,9

genstrahlen, d.h. auf eine beginnende Zerstörung der Substanz und damit des Kristallgefüges zurück, wodurch auch der Intensitätsschwund am Referenzreflex selbst erklärt wird. Diese Deutungsmöglichkeit träte dann noch neben die in Abschnitt 3.1. angegebene.

Zur Überprüfung dieser Frage steht uns nun ein einfaches Mittel zur Verfügung. Wie schon erwähnt, hatten wir sowohl am Anfang wie am Schluß der ganzen Kristallvermessung eine Vermessung von Reflexen der Äquatorschicht durchgeführt. Sollte die obige Erklärung zutreffen, so müßte ein Vergleich der beiden Meßreihen zeigen, daß Reflexe mit hohen θ -Winkeln bei der Schlußmessung gegenüber der Messung am Beginn ein überdurchschnittliches Intensitätsdefizit aufweisen. Diese Gegenüberstellung haben wir in Tabelle 3 vorgenommen. Sie enthält alle Reflexe, für die $\theta > 50,0^\circ$ und die statistische Streuung des Meßwertes kleiner als 10% ist. I_1 bzw. I_2 sind die Intensitätswerte aus der Anfangs- bzw. Schlußmessung, wobei die letzteren auf Grund der Skalierungsfaktoren aus Tabelle 1 auf die ersten normiert sind. S_2 in der letzten Spalte der Tabelle ist die relative statistische Streuung des Einzelwertes I_2 , und zwar gilt

$$S_2 = \frac{\sigma_2}{I_2} \cdot 100 = \frac{\sqrt{N_{\text{ges}} + N_u}}{N_{\text{ges}} - N_u} \cdot 100 .$$

Darin ist

N_{ges} die Gesamtzahl der registrierten Impulse bei zweimaligem Abtasten des ganzen Reflexprofils im Verlauf der Fünfwertmessung auf dem AED,

N_u die Gesamtzahl der registrierten Impulse bei je einmaligem Messen des Untergrundes am linken und rechten Rand des Reflexes, wobei die Meßzeit beide Male gleich der Zeit für einmaliges Abtasten des ganzen Reflexprofils während der Messung von N_{ges} ist.

Eine Inspektion der in der 5. Spalte der Tabelle stehenden relativen Differenzen der Werte beider Meßreihen unter Berücksichtigung der statistischen Ungenauigkeit der Einzelmessung an sich sowie der Tatsache, daß sich im Verlauf der Korrelation die Notwendigkeit ergab, die ganze 2. Meßreihe im Vergleich zur ersten um 2,7% anzuheben (vgl. S. 17), lehrt überzeugend, daß von einem überdurchschnittlichen Intensitätsdefizit bei Reflexen hoher θ -Winkel nicht die Rede sein kann, so daß dieser Deutungsversuch für das Ansteigen der Absolutierungsfaktoren

in den oberen Gitterschichten verworfen werden muß.

Als weitere jedem Reflex eigene Größe, die man mit dieser Beobachtung in Zusammenhang bringen könnte, scheint uns nur noch der χ -Winkel in Betracht zu kommen. In der Abb. 3, die in der Bezeichnung der Gitterachsen dem hier vorliegenden Fall angepaßt ist und die als Inhalt der Halbkugel mit dem Radius $2/\lambda$ den Teil des reziproken Gitters wiedergibt, der hier zur Reflexion gebracht werden kann, ist eingezeichnet, wie sich der χ -Winkel des Reflexes mit dem reziproken Vektor $\mathbf{f}$ darstellt.

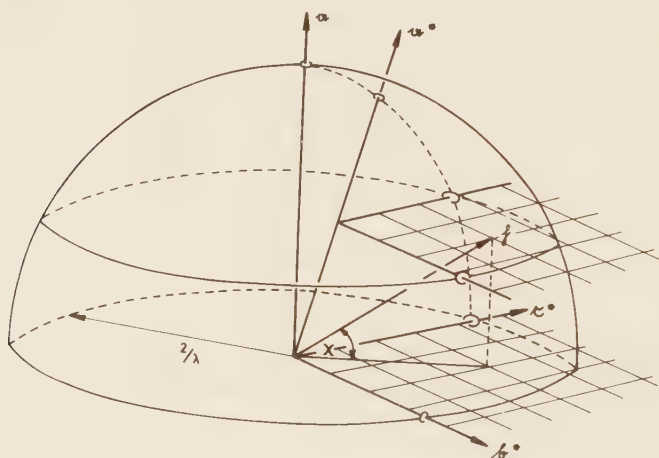


Abb. 3: Der Eulersche Winkel χ im reziproken Gitter bei Aufstellung mit OL parallel zur Goniometerkopfachse

Für die Reflexe der Äquatorschicht, somit auch für unseren Referenzreflex, ist $\chi = 0$. Mit wachsender Schichtnummer nimmt dann der mittlere χ -Winkel für die zur Reflexion kommenden Gitterpunkte dieser Schicht ständig zu, wie wohl aus der Abbildung unmittelbar zu ersehen ist. Man müßte also versuchen, ein wachsendes Intensitätsdefizit mit dem zunehmenden χ -Winkel in Zusammenhang zu bringen. Dafür gäbe es zwei Möglichkeiten: Eine Ungenauigkeit bei der Gitterkonstantenbestimmung, insbesondere hier bei der Achse OL^* , könnte mit wachsender Schichtnummer zunehmende Abweichungen zwischen dem theoretischen und

dem tatsächlich eingestellten χ -Winkel zur Folge haben. Das würde bedeuten, daß beim Registrieren des Reflexes der zugeordnete Vektor f , also die Flächennormale, nicht genau in der Ebene des Θ - 2Θ -Kreises, sondern etwas oberhalb oder unterhalb davon liegt, sodaß das eigentliche Reflexmaximum die Detektorblendenöffnung entsprechend oberhalb oder unterhalb des Zentrums passieren würde. Bis zu einem gewissen Grade werden solche Abweichungen noch innerhalb des Blendendurchmessers aufgefangen, aber beim Überschreiten der zulässigen Grenze dürfte es schnell zu erheblichen Intensitätsminderungen bei der Messung kommen.

Eine zweite Möglichkeit könnte aus mechanischen Gegebenheiten erwachsen, etwa einer Ungenauigkeit der χ -Kreis-Unterteilung oder einem mechanischen Spiel innerhalb des χ -Kreises oder der Halterung des Goniometerkopfes oder auch des Goniometerkopfes selbst, Größen, die bei zunehmendem Ausfahren des χ -Kreises, zum Teil unter dem Einfluß der wachsenden Schwerkraftkomponente, mehr und mehr ins Gewicht fallen könnten.

Eine endgültige Entscheidung darüber, welche der in Frage kommenden Erklärungen hier, zumindest überwiegend, heranzuziehen wäre, hätten nur weitere Kontrollmessungen am AED ermöglichen können, von denen wegen der starken Inanspruchnahme des Gerätes für Routinemessungen Abstand genommen wurde. Es erscheint aber doch angebracht, zum Abschluß noch einmal darauf hinzuweisen, daß es sicherlich nicht überflüssig ist, diesem Punkt Beachtung zu schenken, denn da innerhalb der höheren Skalierungsgruppen Reflexe mit sehr unterschiedlichen χ -Winkeln zusammengefaßt sind, die demnach auch in recht verschiedenem Umfang von intensitätsverfälschenden Einflüssen betroffen werden, kann durch einen einheitlichen Faktor für die ganze Gruppe der Fehler nur unvollkommen beseitigt werden. Es läge nahe, durch Berechnung der jeweiligen R-Werte die Güte der Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Strukturamplituden innerhalb jeder einzelnen Skalierungsgruppe zu überprüfen. Dabei wäre eine deutliche Verschlechterung zu den höheren Gruppen hin zu erwarten. Das ist nun in der Tat der Fall, allerdings handelt es sich dabei um eine regelmäßig zu beobachtende

Erscheinung, da ja zu den höheren Gruppen hin wegen der insgesamt abnehmenden Intensitäten die statistischen Streuungen zunehmen. Ob aber ein schlechterer R-Wert die Folge von zunehmenden systematischen oder nur rein statistischen Fehlern ist, läßt sich ihm nicht ansehen. Infolgedessen wäre eine solche Berechnung in diesem Zusammenhang wertlos.

4. Auffindung des Strukturgerüsts.

4.1. Die Pattersonsynthese.

Bei der zu untersuchenden Verbindung, die 2 Bromatome (Ordnungszahl $Z_{\text{Br}} = 35$) auf 30 Kohlenstoff- ($Z_{\text{C}} = 6$) und 18 Wasserstoffatome ($Z_{\text{H}} = 1$) enthält, handelt es sich um eine ausgesprochene Schweratomstruktur, so daß die Pattersonsynthese das geeignete Hilfsmittel zu ihrer Aufklärung war. Die Berechnung einer dreidimensionalen Pattersonsynthese erfolgte mit Hilfe des Programms FOURR aus dem System X-RAY 67 (18), wobei, wie schon weiter vorn erwähnt wurde, $|F_{\text{hkl}}^{\text{rel}}|^2$ -Werte ohne Absorptionskorrektur als Koeffizienten der Fourierreihe dienten. Da es sich überdies um nicht absolutierte Werte handelte, wurde das absolute Glied der Reihe, $|F_{000}|^2$, gleich Null gesetzt, was eine gewisse Verschiebung des Grundniveaus der $P(u,v,w)$ -Werte ins Negative bewirkt. Dabei ist lediglich zu beachten, daß Maxima kleineren Gewichtes im Verhältnis stärker in ihrer Höhe über dem Nullniveau vermindert werden als Maxima größeren Gewichtes. Der berechnete asymmetrische Bereich der Pattersonzelle hatte die Grenzen:

$$\frac{1}{2} \leq u \leq 1 ; \quad 0 \leq v \leq \frac{1}{2} ; \quad 0 \leq w \leq 1 ;$$

Die Rastereinheit der Unterteilung betrug:

$$\text{für } u: \frac{1}{40} ; \quad \text{für } v: \frac{1}{70} ; \quad \text{für } w: \frac{1}{32} ;$$

Das erhaltene Pattersondiagramm wies eine verhältnismäßig geringe Zahl von deutlich ausgeprägten Maxima auf, die in der Tabelle 4 zusammengestellt sind. Angegeben sind (und zwar in Rastereinheiten) die Koordinaten der Rasterpunkte mit den jeweils höchsten Funktionswerten, die in der Spalte "Max." da-

nebengeschrieben sind.

Tabelle 4:

Nr.	4Ou; 7Ov; 32w	Max.	Nr.	4Ou; 7Ov; 32w	Max.	Nr.	4Ou; 7Ov; 32w	Max
1	20; 4; 0	153	4	40; 15; 16	252	7	20; 27; 0	177
2	33; 8; 2	71	5	27; 20; 15	151	8	34; 31; 32	65
3	20; 12; 16	215	6	33; 23; 17	132	9	27; 35; 31	211

Alle anderen Maxima sind weniger markant und bleiben in der Höhe durchweg unter 60, meist unter 50. Es erschien daher die Annahme berechtigt, daß es sich bei den Maxima der Tabelle 4 um Br-Br-Abstände handelte. Den Zusammenhang zwischen der Anordnung der Atome im Kristallraum einerseits und der der Maxima im Pattersonraum andererseits hatten PATTERSON (19) und HARKER (20) aufgezeigt. Der Weg, der unter Zugrundelegung ihrer Betrachtungen von den obengenannten Maxima zu den gesuchten Koordinatentripeln der beiden mit Brom zu besetzenden vierzähligen Punktlagen führte, sei im folgenden kurz skizziert.

Die allgemeine Symmetrie des Pattersonsdiagramms, das der durch Abb. 1 repräsentierten Raumgruppe unserer Substanz entspricht, ist $C_{2h}^{-2/m}$, d.h. die Koordinaten symmetrisch einander zugeordneter Pattersonmaxima lauten:

$$u, v, w; \quad u, \bar{v}, w; \quad \bar{u}, v, \bar{w}; \quad \bar{u}, \bar{v}, \bar{w};$$

Die Koordinaten u, v, w der je für eine solche Gruppe repräsentativen Pattersonmaxima, die als Folge der Besetzung der zwei Punktlagen x_1, y_1, z_1 und x_2, y_2, z_2 mit Atomen der Ordnungszahlen Z_1 bzw. Z_2 gebildet werden, sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Außerdem sind noch für jedes Maximum das Gewicht sowie die Zähligkeit der Symmetrielage im Pattersonraum angegeben, in der sich das betreffende Maximum befindet. Die Maxima 1a - c werden durch einen vierzähligen Gitterkomplex der Raumgruppe unter sich gebildet. Hiervon wären demnach zwei Sätze entsprechend den zwei mit Bromatomen besetzten Punktlagen zu erwarten. Die Maxima 2a - d werden zwischen zwei verschiedenen 4-zähligen Gitterkomplexen ausgebildet. Diese können hier also nur einmal entstehen. Mit Ausnahme der beiden Maxima vom Typ 1a (Gewicht Z_{Br}^2) hätten alle diese Maxima das Gewicht $2 \cdot Z_{Br}^2$.

Tabelle 5:

Bezeichnung	u ; v ; w	Gewicht	Zähligkeit
1a	$2x_i ; 2y_i ; 2z_i$	z_i^2	4
1b	$\frac{1}{2}+2x_i ; \frac{1}{2} ; 2z_i$ (Harker-Ebene)	$2 z_i^2$	2
1c	$\frac{1}{2} ; \frac{1}{2}+2y_i ; 0$ (Harker-Gerade)	$2 z_i^2$	2
2a	$x_2-x_1 ; y_2-y_1 ; z_2-z_1$	$2 z_1 z_2$	4
2b	$x_2+x_1 ; y_2+y_1 ; z_2+z_1$	$2 z_1 z_2$	4
2c	$\frac{1}{2}+x_2-x_1 ; \frac{1}{2}+y_2+y_1 ; z_2-z_1$	$2 z_1 z_2$	4
2d	$\frac{1}{2}+x_2+x_1 ; \frac{1}{2}+y_2-y_1 ; z_2+z_1$	$2 z_1 z_2$	4

$i = 1, 2;$

Für die anfängliche Ermittlung von Koordinatenpaaren x_i, z_i bzw. Koordinaten y_i , die überhaupt für besetzte Gitterkomplexe in Betracht zu ziehen sind, dienen am vorteilhaftesten die in spezieller Lage befindlichen Pattersonmaxima 1b (Harker-Ebene) bzw. 1c (Harker-Gerade). In Abb. 4 ist der asymmetrische Bereich der Harker-Ebene wiedergegeben. Die eingezeichneten Höhenlinien entsprechen den Niveaus 0, 25, 50, 75,.... Man erkennt nur ein einziges wesentliches Maximum mit den Koordinaten $40u = 26,7; 32w = 31,2$ (entsprechend Nr. 9 in Tabelle 4). Die etwas verbreiterte Form läßt zwar darauf schließen, daß hier zwei Maxima eng überlappen, für die folgenden Betrachtungen kann man jedoch näherungsweise von dem einfachen Summenmaximum ausgehen. Abb. 5 zeigt den asymmetrischen Bereich der Harker-Gerade. Hier sind zwei hervorstechende Maxima vorhanden, nämlich bei $70v = 3,6$ (Nr. 1 in Tabelle 4) und bei $70v = 26,8$ (Nr. 7 in Tabelle 4).

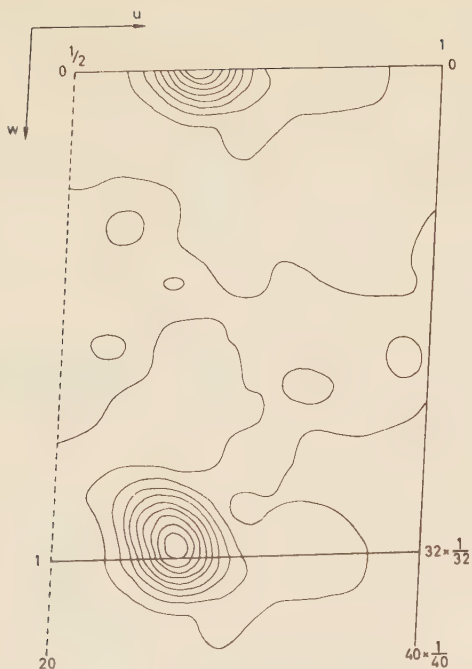


Abb. 4: Berechneter Teil der Harker-Ebene $P(u, \frac{1}{2}, w)$ im Patterson-Raum (negative Bereiche unterdrückt)

Eine Betrachtung des Symmetriegerüsts unserer Raumgruppe und der dadurch bedingten Verteilung der vier Punkte eines Gitterkomplexes (vgl. Abb. 1) zeigt, daß regelmäßig für das Koordinatentripel x, y, z eines der vier Punkte die Bedingungen erfüllt sind:

$$0 \leq x \leq \frac{1}{2}; \quad 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; \quad 0 \leq z \leq 1; \quad (1)$$

Hieraus fließen für das zugehörige Harker-Maximum 1b die Beschränkungen:

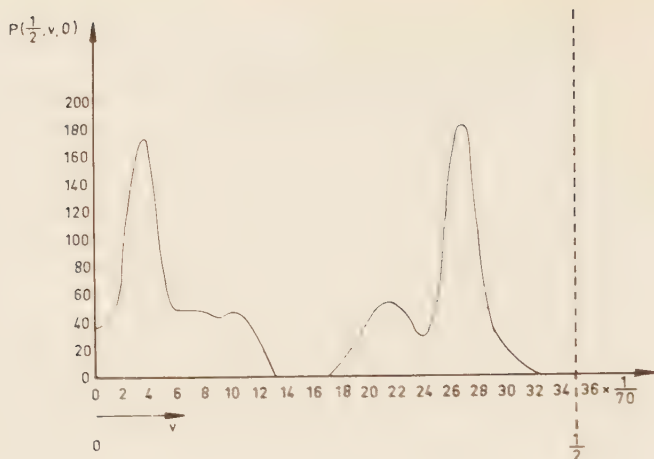


Abb. 5: Berechneter Teil der Harker-Gerade $P(\frac{1}{2}, v, 0)$
im Pattersonraum (negative Bereiche unterdrückt)

$$\frac{1}{2} \leq u = \frac{1}{2} + 2x \leq 1\frac{1}{2} ; \quad 0 \leq w = 2z \leq 2 ;$$

Entsprechend für das Harker-Maximum 1c:

$$\frac{1}{2} \leq v = \frac{1}{2} + 2y \leq 1\frac{1}{2} ;$$

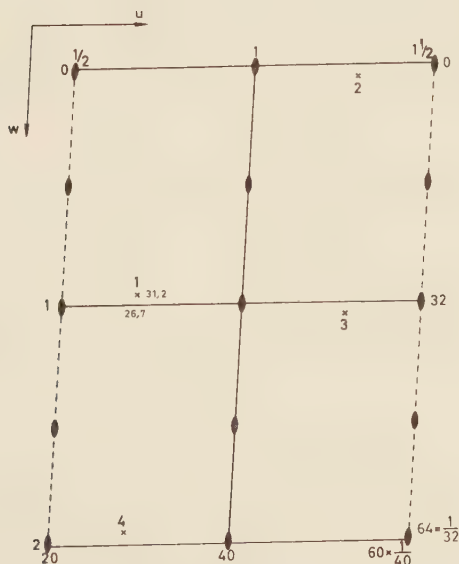
Die somit für die Auswertung in Betracht kommenden Bereiche der gesamten Harker-Ebene bzw. Harker-Gerade sind noch einmal schematisch in den Abbildungen 6 und 7 dargestellt. In beiden Fällen führen die vorhandenen Translationen und Symmetrioperationen auf vier Maxima, die innerhalb dieser Bereiche liegen. In der nun anschließenden Diskussion sollen zur Abkürzung die in Rastereinheiten gegebenen Koordinaten mit u' , v' , w' bzw. x' , y' , z' bezeichnet werden, so daß also $40u = u'$, $40x = x'$ usw. ist.

Aus Abb. 6 entnimmt man für die mit 1 bis 4 numerierten Harker-Maxima vom Typ 1b die folgenden Koordinaten:

$$\begin{aligned} u'_1 &= 26,7; & w'_1 &= 31,2; \\ u'_2 &= 53,3; & w'_2 &= 0,8; \\ u'_3 &= 53,3; & w'_3 &= 32,8; \\ u'_4 &= 26,7; & w'_4 &= 63,2; \end{aligned}$$

Hieraus ergeben sich für die Koordinaten x' und z' auf Grund der in Tabelle 5 genannten Beziehungen die Werte:

$x'_1 = 3,4;$	$z'_1 = 15,6;$
$x'_2 = 16,7;$	$z'_2 = 0,4;$
$x'_3 = 16,7;$	$z'_3 = 16,4;$
$x'_4 = 3,4;$	$z'_4 = 31,6;$



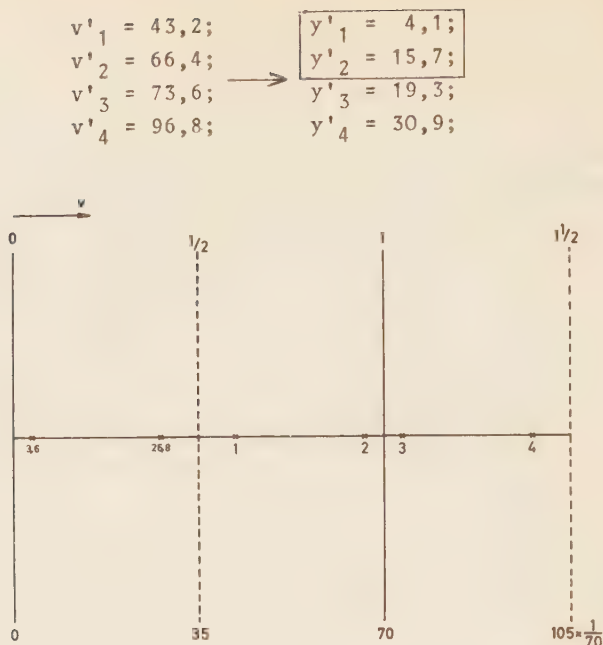


Abb. 7: Schematische Darstellung des Bereiches der Harker-Geraden, der bei der Auswertung zu berücksichtigen ist

Gemäß den Bedingungen (1) wären alle 16 Kombinationen aus den 4 x' , z' -Wertepaaren und den 4 y' -Werten als mögliche mit Bromatomen besetzte Punktlagen durchzudiskutieren. Nun zeigt aber eine weitere Überlegung, daß sich für den Grundpunkt des ersten Gitterkomplexes folgende Bedingungen erfüllen lassen:

$$0 \leq x \leq \frac{1}{4}; \quad 0 \leq y \leq \frac{1}{4}; \quad 0 \leq z \leq \frac{1}{2}; \quad (2)$$

Das steht im Zusammenhang mit der durch das spezielle Symmetriegerüst bedingten Verteilung der 4 Punkte eines Gitterkomplexes in der Elementarzelle und weiterhin der Möglichkeit, den Nullpunkt in allen drei Achsenrichtungen um eine halbe Identitätsperiode verschieben zu können. Durch Erfüllung der obigen Bedingungen (2) für den ersten Gitterkomplex ist aber

der Nullpunkt eindeutig fixiert. Während also für den ersten Komplex die Überprüfung der oben eingerahmten Koordinatenwerte genügt, müssen für die Kombination mit weiteren Gitterkomplexen für diese alle aufgeführten Koordinatenwerte durchprobiert werden.

Für den ersten Gitterkomplex wären demnach die beiden Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

$$\begin{aligned} x'_1; y'_1; z'_1 &\equiv 3,4; 4,1; 15,6 & \text{und} \\ x'_1; y'_2; z'_1 &\equiv 3,4; 15,7; 15,6. \end{aligned}$$

Es wurden nun die beiden zugeordneten Maxima vom Typ 1a berechnet, wobei festgestellt wurde, daß beide mit experimentellen Maxima übereinstimmen, und zwar mit Nr. 2 bzw. Nr. 8 der Tabelle 4. Das bedeutet, daß bei den folgenden Betrachtungen beide Möglichkeiten im Auge zu behalten sind.

Dabei geht es jetzt um die Ermittlung eines zweiten Gitterkomplexes, der in Verbindung mit einem der beiden obigen das experimentelle Pattersonsdiagramm erklären kann. Wir bedienen uns dabei des Maximums vom Typ 2a, indem wir für alle x'_i , z'_i -Paare ($i = 1 \dots 4$) die Größen $u' = x'_i - x'_1$ und $w' = z'_i - z'_1$ ausrechnen und prüfen, ob mit einem der Werte $v' = y'_i - y'_j$ ($i = 1 \dots 4; j = 1, 2$) ein Maximum erhalten wird, das einem der beobachteten entspricht:

$$1.) x'_i = x'_1; z'_i = z'_1.$$

Das führt auf $u' = 0; w' = 0$ bzw. $u' = 40; w' = 0$. Hier ist für kein $v' \neq 0$ ein experimentelles Maximum vorhanden. Diese Möglichkeit entfällt also!

$$2.) x'_i = x'_2; z'_i = z'_2.$$

Das führt auf $u' = 26,7; w' = 15,2$ (nach einer zusätzlichen Symmetrietransformation). Hier findet sich ein Maximum bei $v' = 20$ (Nr. 5 in Tabelle 4). Da dieser Wert als $y'_i - y'_j$ nicht erhalten wird, scheidet auch diese Möglichkeit aus.

$$3.) x'_i = x'_3; z'_i = z'_3.$$

Hier wäre ein Maximum mit $u' = 26,7; w' = 31,2$ erforderlich. Als solches findet sich nur das Harker-Maximum bei $v' = 35$. Auch dieser Wert kann nicht als Differenz $y'_i - y'_j$ erhalten werden, so daß auch diese Möglichkeit entfällt.

$$4.) x'_i = x'_4; z'_i = z'_4.$$

Dieser letzte Fall führt auf $u' = 40,0$; $w' = 16,0$, dem ein Maximum bei $v' = 15$ (Nr. 4 in Tabelle 4) entspricht. Diesmal ergeben sich genau zwei Möglichkeiten, durch $v' = y'_i - y'_j$ zu einer Übereinstimmung mit obigem Wert zu gelangen, denn es ist

$$y'_3 - y'_1 = y'_4 - y'_2 = 15,2.$$

Insgesamt sind wir somit auf zwei Möglichkeiten für je zwei Gitterkomplexe gestoßen, die in Kombination zumindest bezüglich des Maximums vom Typ 2a nicht im Widerspruch zum Pattersondiagramm stehen. Es sind das die folgenden:

$$1.) x'_1; y'_1; z'_1 \equiv 3,4; 4,1; 15,6$$

$$x'_4; y'_3; z'_4 \equiv 3,4; 19,3; 31,6$$

$$2.) x'_1; y'_2; z'_1 \equiv 3,4; 15,7; 15,6$$

$$x'_4; y'_4; z'_4 \equiv 3,4; 30,9; 31,6.$$

Man kann nun noch zunächst die vorstehenden Koordinatenwerte verbessern, indem man von den Pattersonmaxima des Typs 1a ausgeht, bei denen keinerlei Überlappung stattfindet, so wie sie bei den zugeordneten Maxima innerhalb der Harker-Ebene beobachtet wurde. Für alle vier Gitterkomplexe stimmen die Maxima 1a mit den experimentellen Maxima Nr. 2 bzw. Nr. 8 angenähert überein. Bestimmt man von den letzteren die genauen u' - und w' -Koordinaten durch graphische Interpolation und paßt die rechnerischen Atomkoordinaten diesen an, so erhält man als verbesserte Koordinatensätze:

$$1.) 3,3; 4,1; 14,8$$

$$2.) 3,2; 15,7; 16,1$$

$$3,2; 19,3; 0,1$$

$$3,3; 30,9; 30,8$$

Schließlich kann man jetzt zeigen, daß diese beiden Koordinatensätze identischen räumlichen Punktkonfigurationen entsprechen. Betrachtet man im Falle des Koordinatensatzes 2.) die angegebenen Koordinaten beider Gitterkomplexe als jeweils dem Punkt x ; y ; z entsprechend, berechnet dann die Koordinaten der symmetrisch zugeordneten Punkte $\frac{1}{2}+x$; $\frac{1}{2}-y$; z und bezieht diese auf ein neues Koordinatensystem, das aus dem alten durch Parallelverschiebung um je eine halbe Identitätsperiode in Richtung der x - und der z -Achse hervorgeht, so erhält man Übereinstimmung mit dem Koordinatensatz 1.), womit die Identität erwiesen

sen ist.

Koordinatensatz 1.) stellt mithin eine eindeutige Lösung der vorliegenden Aufgabe dar, und es möge in Tabelle 6 noch eine Gegenüberstellung aller theoretischen und experimentellen Pattersonmaxima erfolgen. Wie man sieht, liegt durchweg eine gute Übereinstimmung sowohl im Hinblick auf die Koordinaten als auch auf die Gewichte der Maxima vor. Die besonders hohen Funktions-

Tabelle 6:

Theoretische Maxima				Experimentelle Maxima			
Bezeichnung	u';	v';	w'	Rel. Gewicht	Nr.	u'; v'; w'	Max.
1a	33,4;	8,2;	2,4	1	2	33; 8; 2	71
1b	26,6;	35,0;	29,6	2	9	27; 35; 31	211
1c	20,0;	26,8;	0,0	2	7	20; 27; 0;	177
1a	33,6;	31,4;	31,8	1	8	34; 31; 32	65
1b	26,4;	35,0;	32,2	2	9	27; 35; 31	211
1c	20,0;	3,6;	0,0	2	1	20; 4; 0	153
2a	39,9;	15,2;	17,3	2	4	40; 15; 16	252
2b	33,5;	23,4;	17,1	2	6	33; 23; 17	132
2c	20,1;	11,6;	14,7	2	3	20; 12; 16	215
2d	26,5;	19,8;	14,9	2	5	27; 20; 15	151

werte im Falle der Maxima Nr. 3, Nr. 4 und Nr. 9 haben ihre Ursache in einer engen Überlappung je zweier Maxima vom relativen Gewicht 2, zum Teil durch deren Lage in unmittelbarer Nähe des Durchstoßpunktes einer zweizähligen Achse, zum Teil (und zwar beim Harker-Maximum Nr. 9) durch zufällige Übereinstimmung für beide Gitterkomplexe.

Somit ergeben sich für die beiden Bromlagen nach Umrechnung des Koordinatensatzes 1.) in fraktionelle Größen die Werte:

$$\text{Br}_1 : x = 0,082; \quad y = 0,059; \quad z = 0,462;$$

$$\text{Br}_2 : x = 0,080; \quad y = 0,276; \quad z = 0,003;$$

4.2. Die ersten Fourier-Synthesen.

Im Anschluß an die Bestimmung der Bromkoordinaten wurde nun eine erste Fouriersynthese mit allein durch die Bromatome bestimmten Phasen gerechnet, in der Erwartung, daß ein möglichst großer Teil des Moleküls dabei sichtbar werden würde. Vorausgeschickt wurden zwei aufeinanderfolgende Rückrechnungsgänge, innerhalb deren eine Anpassung der Gruppen-Absolutierungsfaktoren (vgl. S. 19) sowie des universellen Temperaturfaktors erfolgte. Mit dem Wert $B = 3,232 \text{ \AA}^2$, der aus dem ursprünglich eingegebenen Wert $3,0 \text{ \AA}^2$ hervorgegangen war, ergab sich schließlich ein R-Wert von 39,8%. Bei der hiervon ausgehenden ersten Fouriersynthese wurden nur solche F_o -Werte verwendet, für die die rückgerechneten F_c -Werte mehr als die Hälfte der entsprechenden F_o -Werte ausmachten, um Koeffizienten mit falschen Vorzeichen weitgehend auszuschließen. Hierdurch wurden von den insgesamt 3362 Reflexen 596 unterdrückt. Für die Ausführung der Rechnungen wurden die Programme FC bzw. FOURR, wiederum aus dem Programmsystem X-RAY 67, herangezogen.

Mithilfe eines weiteren Bestandteiles dieses Programmsystems, dem Programm PEKPIK, wurde sodann das für den asymmetrischen Teil der Elementarzelle berechnete Fourierdiagramm nach Maxima abgesucht, von denen die 40 höchsten herausgeschrieben wurden, nachdem mittels numerischer Interpolation sowohl die genauen Koordinaten als auch der Funktionswert der Maxima bestimmt worden waren. Nach Aufbau eines Modells zeigte sich, daß diese 40 Maxima in eindeutiger Weise den 2 Brom- sowie 28 Kohlenstoffatomen des Moleküls zugeordnet werden konnten. Bei den restlichen Maxima handelt es sich offenbar um Geister. Für die zwei noch fehlenden Kohlenstoffatome ließen sich aus den im Molekülmodell vorhandenen Lücken leicht die Koordinaten entnehmen.

Für die anschließende 2. Rückrechnung und Fouriersynthese standen also bereits neben den Ortsparametern der beiden Bromatome die aller 30 Kohlenstoffatome der asymmetrischen Einheit als Eingabedaten zur Verfügung. Es gingen wieder zwei FC-Läufe voran, die auf den R-Wert 24,5% führten, bei einem universellen Temperaturkoeffizienten von $B = 3,127 \text{ \AA}^2$. Die Fouriersynthese wurde diesmal ohne Unterdrückungsfaktor, d.h. mit sämt-

lichen Reflexen gerechnet. Bei ihrer Auswertung mit dem Programm PEKPIK erwiesen sich die 32 höchsten Maxima, die sich von den weiteren Maxima durch einen markanten Höhenunterschied absetzten, als identisch mit den 32 eingegebenen Atomen. Damit dürfte man das Strukturmodell als bestätigt betrachten und den aus dieser letzten Fouriersynthese erhaltenen Koordinatensatz zur Grundlage von Verfeinerungsrechnungen nach der Methode der kleinsten Quadrate machen, über die im nächsten Abschnitt berichtet werden soll. Von diesem letzten Koordinatensatz seien hier nur noch die Werte für die Bromatome genannt:

$\text{Br}_1: x = 0,0824 \ (0,082); y = 0,0591 \ (0,059); z = 0,4641 \ (0,462);$
 $\text{Br}_2: x = 0,0827 \ (0,080); y = 0,2742 \ (0,276); z = 0,0019 \ (0,003);$

Dabei sind die Ausgangswerte in Klammern danebengesetzt. Man sieht, daß diese aus der Pattersonsynthese erhaltenen Koordinaten doch einen beträchtlichen Genauigkeitsgrad aufweisen. Das dürfte wohl auch der Grund für den günstigen Verlauf der ersten Fouriersynthese gewesen sein.

5. Verfeinerung der Struktur.

5.1. Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate.

Im ersten Stadium der Kleinst-Quadrate-Verfeinerungen wurden neben den drei Ortsparametern der zwei Brom- und dreißig Kohlenstoffatome lediglich individuelle isotrope Temperaturkoeffizienten variiert. Das machte zusammen mit den fünf Gruppen-Absolutierungsfaktoren (die üblicherweise auch schlicht "Skalierungsfaktoren" genannt werden) 133 Variable. Zur Durchführung diente das Programm ORFLS aus dem System X-RAY 67, das auf der Verwendung der vollständigen Koeffizientenmatrix für das Normalgleichungssystem basiert. Es wurde mit einheitlichem Gewicht für alle Meßwerte sowie mit einem Dämpfungsfaktor 0,75 gearbeitet, mit dem alle berechneten Parameterverschiebungen vor ihrer Anwendung multipliziert wurden. Das ganze Verfahren wurde zweimal durchgeführt, einmal vor Anbringung der Absorptionskorrektur an den Intensitäten sowie der Korrelation der Okl-Reflexe, und einmal danach. Über die Ergebnisse war bereits im Abschnitt 3.2. berichtet worden. Im Falle der korrigierten

Werte betrug der R-Wert nach drei Verfeinerungszyklen 15,2%. Die Größe der Quotienten $\Delta p_i / \sigma_i$ (Δp_i = berechnete Parameterverschiebung; σ_i = Standardabweichung des i-ten Parameters) betrug zwar noch im Gesamtdurchschnitt 0,57, wobei im einzelnen Werte bis maximal 6,25 vorkamen. Da man im allgemeinen erst bei einem Verhältnis $\Delta p_i / \sigma_i \approx 0,3$ damit rechnet, sicher im Linearitätsbereich zu sein und im weiteren Verlauf keine signifikanten Parameteränderungen mehr zu erhalten, bedeutet dies, daß die Verfeinerung mit den 3 Zyklen noch nicht abgeschlossen war. Jedoch hatte der letzte Zyklus nur noch eine Verbesserung des R-Wertes von 15,6 auf 15,2% gebracht, so daß höchstens noch eine weitere Verbesserung um einige Zehntelprozent zu erwarten war. Von einer Fortsetzung einer ausschließlich isotropen Verfeinerung wurde daher Abstand genommen.

Im weiteren Verlauf der Rechnungen wurden zunächst nur für das Brom anisotrope Temperaturkoeffizienten eingeführt. Das bewirkte innerhalb von drei ORFLS-Zyklen, die unter sonst gleichen Bedingungen wie oben durchgeführt wurden, die erhebliche Verbesserung des R-Wertes auf 7,4%. Auch hier war auf der Basis der $\Delta p_i / \sigma_i$ -Werte noch keine Konvergenz erzielt, jedoch erschien eine Fortsetzung des Verfahrens unter den genannten Bedingungen nicht mehr sinnvoll.

Die nächste Vervollkommnung des Modells mußte darin bestehen, auch den Kohlenstoffatomen anisotrope Temperaturkoeffizienten zuzuordnen. Das führte auf $32 \cdot 9 + 5 = 293$ zu variierende Parameter. Bei dem am Computer zur Verfügung stehenden Kernspeicherplatz konnte das Programm ORFLS maximal 249 Variable verarbeiten. Die beabsichtigte weitere Verfeinerung konnte somit nur unter gewissen Einschränkungen vorgenommen werden. Hierfür kam in Betracht, entweder das Programm ORFLS jeweils auf Teilblöcke der zu variierenden Parameter anzuwenden, die von Zyklus zu Zyklus zu wechseln waren, oder von vornherein mit dem Programm BLOKLS (ebenfalls aus dem Programmsystem X-RAY 67) zu arbeiten, das auf der Verwendung einer Block-Diagonal-Approximation der vollen Normalmatrix basiert, und zwar werden jeweils die Orts- und Temperaturparameter eines einzelnen Atoms zu einem

9x9-Block symmetrisch zur Hauptdiagonalen der Matrix zusammengefaßt. Die Skalierungsfaktoren werden in einem Block zusammen mit einem "blinden" universellen Temperaturfaktor verfeinert, dessen Veränderungen nach einem von CRUICKSHANK stammenden Verfahren mit den Veränderungen der individuellen anisotropen Temperaturfaktoren der einzelnen Atome zusammengefaßt werden. So wurde das Problem der immer stark ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen Temperatur - und Skalierungsfaktoren zufriedenstellend bewältigt.

Die erstgenannte Methode erschien wenig reizvoll, da sie recht schwerfällig und zeitraubend gewesen wäre. Im Gegensatz dazu interessierte das Programm BLOKLS schon deshalb, weil im hiesigen Institut Erfahrungen damit noch nicht vorlagen. In der vorhandenen Version konnten 500 Variable verarbeitet werden, was für unser Strukturproblem ausreichte. Interessant ist an dieser Stelle vielleicht noch ein Vergleich von Rechenzeiten der beiden Programme. Nach Institutserfahrungen benötigte das Programm ORFLS für 1 Zyklus mit 249 Variablen und ca. 3000 Reflexen 45 bis 60 Minuten Rechenzeit. Die gleiche Zeit reichte bei BLOKLS für 4 Zyklen mit allen 365 Variablen am Schluß der Verfeinerungen unserer Substanz.

Allerdings muß man sich darüber klar sein, daß das Block-Diagonal-Verfahren nicht ausschließlich Vorteile gegenüber dem Vollmatrix-Verfahren hat. Schon bei der Aufstellung des Normalgleichungssystems wird in einem wesentlichen Punkt approximiert, indem nämlich die partiellen Differentialquotienten der zu minimalisierenden Funktion (worin c_0 der Absolutierungsfaktor der $F_0(f)$ ist, vgl. S. 19)

$$M = \sum_f w(f) (|F_0(f)| - \frac{1}{c_0} \cdot |F_c(f)|)^2,$$

die über die berechneten Strukturaktoren $F_c(f)$ transzendente Funktionen der Orts- und Temperaturparameter der Atome sind, in einer gewissen Umgebung ihrer Nullstelle lediglich durch die Glieder 1. Ordnung ihrer Taylorschen Reihenentwicklung dargestellt werden. Das bedeutet, daß selbst bei Anwendung der vollen Normalmatrix die berechneten Parameteränderungen erst dann das gesuchte Minimum genau treffen, wenn man sich im sog.

"Linearitätsbereich" befindet, d.h. einem mehr oder weniger engen Bereich um diesen Punkt, in welchem man die Größen $\partial |F_c(f)| / \partial p_i$ (p_i ist einer der Atomparameter) als praktisch konstant ansehen kann. Die weitere Approximation durch Rechnung mit einer Normalmatrix, die nur gewisse Blöcke um die Hauptdiagonale verwendet, während die übrigen Elemente der vollen Normalmatrix gleich Null gesetzt werden, hat zur Folge, daß auch im Linearitätsbereich nur angenäherte Parameteränderungen erhalten werden. Das bewirkt zunächst einmal ganz allgemein eine Vermehrung der Anzahl Zyklen, die man bis zur Erreichung des Ziels berechnen muß. Von Interesse ist jedoch die Frage, ob bzw. unter welchen Bedingungen überhaupt eine befriedigende Konvergenz dieses Verfahrens zu beobachten ist.

Grundlegende Untersuchungen hierzu sind von SPARKS (21) sowie HODGSON und ROLLETT (22) durchgeführt worden. Sie setzen bei ihren Konvergenzbetrachtungen voraus, daß man sich bereits im Linearitätsbereich befindet. Dann kann man die Normalmatrix α , die ausschließlich aus den partiellen Differentialquotienten der für die verschiedenen reziproken Vektoren f berechneten Strukturfaktoren nach den zu verfeinernden Atomparametern p_i aufgebaut ist, als praktisch konstant ansehen, unabhängig von den jeweiligen Ausgangsparametern. Lediglich die rechten Seiten des Normalgleichungssystems

$$\alpha \cdot \Delta p = b,$$

also die Elemente des Vektors b , in denen mit den Differenzen $(|F_o(f)| - \frac{1}{c_o} \cdot |F_c(f)|)$ die Funktionswerte der Strukturfaktoren selbst c_o vorkommen, sind für jeden Ausgangspunkt innerhalb des Linearitätsbereiches mit den zugehörigen Parametern neu zu berechnen. Diese Gegebenheiten werden übrigens nicht nur für theoretische Betrachtungen ausgenutzt. Nach ROLLETT (23) empfiehlt es sich z.B. bei einer großen Strukturanalyse, zunächst mit ein oder zwei Zyklen des Block-Diagonal-Typs zu beginnen, um aus dem Bereich der Nichtlinearität herauszukommen. Dann sollte man Blöcke der Normalmatrix berechnen, die so groß wie nur irgend möglich im Hinblick auf die Speicherverhältnisse sind. Dabei beruht die besondere Schnelligkeit dieser Arbeitsweise darauf, daß man im späteren Stadium nur noch die rechten

Seiten der Gleichungen für jeden Zyklus neu ermittelt, während man von der sehr zeitraubenden erneuten Berechnung und Invertierung der Normalmatrix absieht.

Sei nun p der Ortsvektor des gesuchten Minimumpunktes im n -dimensionalen Parameterraum (n = Anzahl der zu verfeinernden Atomparameter) und $p^{(i)}$ der eines beliebigen Punktes im Linearitätsbereich, und sei $b^{(i)}$ der rechtsstehende Vektor des Normalgleichungssystems, der sich für die Stelle $p^{(i)}$ des Parameterraumes errechnet, so gilt

$$A \cdot \Delta p^{(i)} = A \cdot (p - p^{(i)}) = b^{(i)}. \quad (1)$$

Bezeichnen wir mit B die Block-Diagonal-Matrix, die unsere volle Normalmatrix A approximiert, so erhalten wir mit dem gleichen Vektor $b^{(i)}$ einen abweichenden Lösungsvektor für die Parameterverschiebungen, den wir mit $\Delta q^{(i)}$ bezeichnen wollen:

$$B \cdot \Delta q^{(i)} = b^{(i)}. \quad (2)$$

Während der Vektor $\Delta p^{(i)}$ direkt von $p^{(i)}$ zum gesuchten Punkt p führt, weshalb wir im folgenden auch

$$\Delta p^{(i)} = p - p^{(i)} = n^{(i)} \quad (3)$$

setzen und darunter den Fehlervektor verstehen wollen, um den der Punkt $p^{(i)}$ vom gesuchten Punkt p abweicht, gilt dies für $\Delta q^{(i)}$ nicht. Vielmehr würde man durch Zufügen von $\Delta q^{(i)}$ zu $p^{(i)}$ einen neuen Punkt $p^{(i+1)}$ erhalten, von dem aus man mit dem entsprechend modifizierten $b^{(i+1)}$ die Operation der Gl. (2) wiederholen kann usw. Verstehen wir jetzt unter $p^{(i)}$ jeweils den Ausgangspunkt des i -ten Zyklus, so lautet die Frage, ob bzw. unter welchen Bedingungen man sich in dieser Weise beliebig dem Punkt p annähert oder, anders ausgedrückt, der Fehlervektor $n^{(i)}$ mit wachsendem i gegen Null geht.

Diese Betrachtung möge gleich in etwas verallgemeinerter Form angestellt werden, und zwar soll gelten

$$p^{(i+1)} = p^{(i)} + n \cdot \Delta q^{(i)}, \quad (4)$$

d.h. die berechneten Parameteränderungen $\Delta q^{(i)}$ werden erst nach Multiplikation mit einem Dämpfungsfaktor n den Ausgangsparametern $p^{(i)}$ hinzugefügt.

Mit den Gl. (1) - (4) ergibt sich jetzt, wobei unter $\mathcal{L}$ die n -reihige Einheitsmatrix verstanden wird:

$$\begin{aligned} n^{(i+1)} &= p - p^{(i+1)} = p - p^{(i)} - (p^{(i+1)} - p^{(i)}) = \\ &= n^{(i)} - n \cdot \mathcal{L}^{-1} \mathcal{L}^{(i)} = \mathcal{L} \cdot n^{(i)} - n \cdot \mathcal{L}^{-1} \mathcal{A} n^{(i)} = \\ &= (\mathcal{L} - n \cdot \mathcal{L}^{-1} \mathcal{A}) \cdot n^{(i)} . \end{aligned} \quad (5)$$

Wie SPARKS (21) gezeigt hat, sind sämtliche Eigenwerte λ_j ($j=1, \dots, n$) der Matrix $\mathcal{L}^{-1} \mathcal{A}$ reell und positiv, unter der hier erfüllten Voraussetzung, daß die Matrizen $\mathcal{A}$ und $\mathcal{L}$ symmetrisch und positiv-definit sind. Somit sind auch n reelle und linear unabhängige Eigenvektoren w_j vorhanden, die mit den zugehörigen λ_j definitionsgemäß die Gleichungen erfüllen:

$$\mathcal{L}^{-1} \mathcal{A} w_j = \lambda_j w_j \quad (j = 1, \dots, n) . \quad (6)$$

Jeder beliebige Vektor des n -dimensionalen Parameterraumes kann nun als Linearkombination der n linear unabhängigen Vektoren w_j des gleichen Raumes dargestellt werden, insbesondere also auch der Vektor $n^{(i)}$:

$$n^{(i)} = \sum_{j=1}^n \alpha_j^{(i)} w_j . \quad (7)$$

Durch Einsetzen von Gl. (7) in (5) erhält man unter Berücksichtigung von Gl. (6):

$$\begin{aligned} n^{(i+1)} &= (\mathcal{L} - n \cdot \mathcal{L}^{-1} \mathcal{A}) \cdot \sum_{j=1}^n \alpha_j^{(i)} w_j = \\ &= \sum_{j=1}^n \alpha_j^{(i)} \cdot (\mathcal{L} w_j - n \cdot \mathcal{L}^{-1} \mathcal{A} w_j) = \\ &= \sum_{j=1}^n \alpha_j^{(i)} \cdot (w_j - n \cdot \lambda_j w_j) = \sum_{j=1}^n (1 - n \cdot \lambda_j) \cdot \alpha_j^{(i)} w_j . \end{aligned} \quad (8)$$

Bezeichnet man mit $n_j^{(i)}$ die Komponente des Vektors $n^{(i)}$ nach dem Vektor w_j , so folgt aus Gl. (8) und (7):

$$n_j^{(i+1)} = (1 - n \cdot \lambda_j) \cdot n_j^{(i)} . \quad (9)$$

Durch wiederholte Anwendung dieser Rekursionsformel gelangt man zu der Beziehung

$$\pi_j^{(i)} = (1 - \eta \cdot \lambda_j)^i \cdot \pi_j^{(0)} = (1 - \eta \cdot \lambda_j)^i \cdot \alpha_j \cdot \omega_j, \quad (10)$$

wobei der Einfachheit halber $\alpha_j^{(0)} = \alpha_j$ gesetzt wurde. Den Vektor $\pi^{(i)}$ erhält man jetzt wieder durch Summation über alle j :

$$\pi^{(i)} = \sum_{j=1}^n (1 - \eta \cdot \lambda_j)^i \cdot \alpha_j \cdot \omega_j. \quad (11)$$

Hieraus sieht man, daß der Fehlervektor $\pi^{(i)}$ genau dann mit wachsendem i gegen Null geht, wenn für alle j $|1 - \eta \cdot \lambda_j| < 1$ wird, was man auch in die Forderung kleiden kann:

$$0 < \eta \cdot \lambda_j < 2 \quad \text{für } j = 1, \dots, n.$$

Da, wie schon erwähnt, die λ_j alle positiv sind, läßt sich diese Forderung mit einem geeigneten η nimmer erfüllen. Allerdings darf man nicht übersehen, daß das Problem eine recht unangenehme Seite hat. Nennen wir im folgenden den kleinsten bzw. größten Eigenwert $\lambda_{\min}$ bzw. $\lambda_{\max}$, so kann man zwar $\eta \cdot \lambda_{\max}$ genügend klein machen, um ein schnelles Verschwinden des Faktors $(1 - \eta \cdot \lambda_{\max})^i$ zu erreichen. Gleichzeitig wird dann aber auch $\eta \cdot \lambda_{\min}$ entsprechend klein und damit der Ausdruck $(1 - \eta \cdot \lambda_{\min})$ um so näher an der 1 liegen, also um so langsamer verschwinden. Wir haben also zwei schlecht konvergierende Grenzfälle, einmal die oszillierenden Komponenten in der Nähe von $\lambda_{\max}$, zum anderen die gegen Null "kriechenden" Komponenten in der Nähe von $\lambda_{\min}$. Dieser Schwierigkeit sind HODGSON und ROLLETT (22) dadurch begegnet, daß sie von Zyklus zu Zyklus wechselnde Relaxationsfaktoren benutzten, die abwechselnd kleiner und größer als 1 waren und auseinanderstrebten, um immer größeren $\lambda_{\max}$ und immer kleineren $\lambda_{\min}$ angepaßt zu sein.

Bei der vorliegenden Version des Programms BLOKLS war an eine solche Verfahrensweise nicht gedacht, da jeder Wechsel des Dämpfungsfaktors einen neuen Aufruf des Programms erforderlich gemacht hätte. Bei einmaligem Aufrufen konnte man zwar mehrere Zyklen rechnen, aber nur mit einem konstanten Dämpfungsfaktor. Jedoch wurde das Konvergenzproblem hier in einer anderen Form berücksichtigt, und zwar dadurch, daß für jede Parametersorte ein bestimmtes absolutes Limit eingebaut war, das z.B. für Veränderungen der Ortsparameter je $0,125 \text{ \AA}$, für Veränderungen der B-Werte $0,5 \text{ \AA}^2$ betrug. Wurden größere Parameterverschiebungen

ausgerechnet, so wurden diese berechneten Werte zwar mit ausgedrückt, für die Berechnung der neuen Ausgangsparameter jedoch wurden nur die Limits eingesetzt. Das gestattete die Verwendung eines relativ großen η zur Verbesserung der Konvergenz der $\lambda_{\min}$ -Komponenten bei gleichzeitiger Verhinderung einer Divergenz bei den $\lambda_{\max}$ -Komponenten.

SPARKS (21) berechnet einen optimalen Dämpfungsfaktor η_{op} auf der Basis der Gleichung

$$1 - \eta_{\text{op}} = \lambda_{\min} = - (1 - \eta_{\text{op}} \cdot \lambda_{\max}) ,$$

was zu

$$\eta_{\text{op}} = \frac{2}{\lambda_{\min} + \lambda_{\max}}$$

führt. Dieser Ansatz bewirkt, daß die beiden am langsamsten konvergierenden Grenzkomponenten mit gleicher Geschwindigkeit kleiner werden. Um diesen optimalen Dämpfungsfaktor ermitteln zu können, benötigt man eine Kenntnis des größten und kleinsten Eigenwertes der Matrix $\mathcal{L}^{-1}\mathcal{A}$. Bedenkt man, daß $\mathcal{L}$ eine Approximation der Matrix $\mathcal{A}$ darstellt und daß $\mathcal{A}^{-1}\mathcal{A} = \mathcal{E}$ den n-fachen Eigenwert $\lambda=1$ besitzt, so kann man erwarten, daß die Eigenwerte von $\mathcal{L}^{-1}\mathcal{A}$ um diesen Wert 1 streuen werden, und zwar innerhalb eines um so engeren Intervalles, je besser $\mathcal{A}$ durch $\mathcal{L}$ approximiert wird. Für das hier benutzte Block-Diagonal-Verfahren geben HODGSON und ROLLETT (22) auf der Grundlage von Erfahrungswerten ein Intervall von $0,2 \leq \lambda_j \leq 2,0$ an. Hiermit erhält man

$$\eta_{\text{op}} = \frac{2}{0,2+2,0} = 0,9 .$$

Später modifiziert ROLLETT (23) diese Intervallangabe auf $0,3 \leq \lambda_j \leq 3,0$, wodurch $\eta_{\text{op}}=0,6$ wird. Dabei wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß es sich um "normale" Strukturen handeln muß, das sind solche, in denen keine Fehlordenungen oder ausgeprägte Pseudosymmetrien vorkommen. Ferner dürfen die F_0 -Datensätze nicht in wesentlicher Hinsicht unvollständig sein. Anderenfalls muß man mit breiteren Streuintervallen der Eigenwerte rechnen.

Für die Beurteilung des Verlaufs einer Block-Diagonal-Verfeinerung ist es zweckmäßig, sich den Vektor der Parameteränderungen in seinem Verhältnis zum jeweiligen Fehlervektor noch etwas genauer anzusehen. Aus den Gl. (2), (1) und (3) ergibt sich

$$\Delta \mathbf{q}^{(i)} = \mathcal{L}^{-1} \mathcal{L}^{(i)} = \mathcal{L}^{-1} \mathcal{Q} \mathbf{n}^{(i)}. \quad (12)$$

Setzen wir hier den Ausdruck für $\mathbf{n}^{(i)}$ aus Gl. (11) ein und berücksichtigen wieder die Beziehung (6), so folgt

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{q}^{(i)} &= \mathcal{L}^{-1} \mathcal{Q} \cdot \sum_{j=1}^n (1 - \eta \cdot \lambda_j)^{i \cdot \alpha_j} \mathbf{w}_j = \\ &= \sum_{j=1}^n (1 - \eta \cdot \lambda_j)^{i \cdot \alpha_j} \mathcal{L}^{-1} \mathcal{Q} \mathbf{w}_j = \\ &= \sum_{j=1}^n \lambda_j \cdot (1 - \eta \cdot \lambda_j)^{i \cdot \alpha_j} \mathbf{w}_j = \sum_{j=1}^n \lambda_j \mathbf{n}_j^{(i)}. \quad (13) \end{aligned}$$

Dieser Verschiebungsvektor $\Delta \mathbf{q}^{(i)}$, nach Multiplikation mit $\mathbf{p}^{(i)}$ angewendet, führt gemäß Gl. (4) auf den neuen Parametervektor $\mathbf{p}^{(i+1)}$, mit dessen zugehörigem Fehlervektor $\mathbf{n}^{(i+1)}$ er also zu vergleichen ist. SPARKS tut dies unter Verwendung von $\eta = \eta_{\text{op}}$ und unter der Annahme, daß der zu $\lambda_{\min}$ gehörende Eigenvektor die dominierende Komponente darstellt, was er als den ungünstigsten Fall bezeichnet. Damit erhält er

$$\begin{aligned} \frac{|\Delta \mathbf{q}^{(i)}|}{|\mathbf{n}^{(i+1)}|} &\geq \frac{\lambda_{\min} \cdot (1 - \eta_{\text{op}} \cdot \lambda_{\min})^{i \cdot |\alpha_{j(\min)}|} \cdot |\mathbf{w}_{j(\min)}|}{(1 - \eta_{\text{op}} \cdot \lambda_{\min})^{i+1} \cdot |\alpha_{j(\min)}| \cdot |\mathbf{w}_{j(\min)}|} = \\ &= \frac{\lambda_{\min}}{1 - \eta_{\text{op}} \cdot \lambda_{\min}}, \quad (14) \end{aligned}$$

welches somit der kleinste Wert sein soll, den der Betrag des berechneten Verschiebungsvektors im Verhältnis zum Betrag des noch verbleibenden Fehlervektors annehmen kann. In diesem Punkt scheint mir für die praktische Anwendung eine Korrektur notwendig zu sein.

Wie bereits erwähnt, bewirkt der optimale Dämpfungsfaktor ein gleichmäßiges Kleinwerden der zu $\lambda_{\min}$ und $\lambda_{\max}$ gehörenden Kom-

ponenten des Fehlervektors. Man wird also im allgemeinen nicht damit rechnen können, daß die zu $\lambda_{\min}$ gehörende Komponente allein dominierend sein wird, sondern wird von der $\lambda_{\max}$ -Komponente immer noch einen vergleichbaren Anteil erwarten müssen, auch wenn nach einer hinreichenden Zahl von Zyklen alle übrigen Komponenten nur noch von geringer Bedeutung sind. Weiterhin ist anzumerken, daß die Matrix $B^{-1}A$ nicht symmetrisch ist, also kein orthogonales Eigenvektorsystem besitzt. Die zu $\lambda_{\min}$ und $\lambda_{\max}$ gehörenden Eigenvektoren können also einen schiefen Winkel miteinander bilden. Hinzu kommt, daß sich an der Stelle von $\lambda_{\min}$ und $\lambda_{\max}$ oder in deren unmittelbarer Nähe mehrere Eigenwerte häufen können. Dann kann man nach Ausklammern des gemeinsamen Faktors $(1-\eta_{\text{op}} \cdot \lambda_{\min})^i$ bzw. $(1-\eta_{\text{op}} \cdot \lambda_{\max})^i$ die jeweils zugehörigen Eigenvektoren zu Linearkombinationen zusammenfassen, die mit w_1 (für $\lambda_{\min}$) und w_2 (für $\lambda_{\max}$) bezeichnet seien. Diese beiden, die einen beliebigen Winkel miteinander einschließen können, erleiden von Zyklus zu Zyklus betragsmäßig die gleichen Verkürzungen, wobei jedoch die w_2 -Komponente jedesmal ihr Vorzeichen wechselt. Damit könnte sich die in Abb. 8 dargestellte Konstellation ergeben.

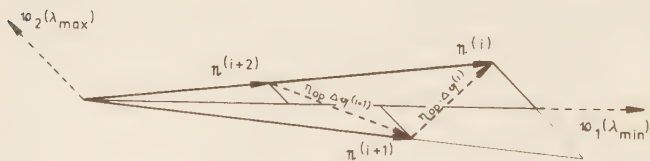


Abb. 8: Diagramm der gegenseitigen Anordnung von Verschiebungs- und Fehlervektor, wie sie sich beim Rechnen mit dem "optimalen" Dämpfungsfaktor η_{op} herausbilden könnte

Man sieht, daß in diesem Fall das Verhältnis $|\Delta v^{(i)}|/|\eta^{(i+1)}|$ kleiner ist, als es der SPARKSschen Abschätzung für den angeblich ungünstigsten Fall entspricht. Allerdings wird im folgenden Zyklus das Verhältnis $|\Delta v^{(i+1)}|/|\eta^{(i+2)}|$ zwangsläufig größer als das SPARKSsche Limit, so daß man eine zutreffende Abschätzung des Fehlervektors auf der Basis des berechneten Verschiebungsvektors immerhin noch nach Inspektion der Ergebnisse zweier aufeinanderfolgender Zyklen erhalten könnte.

Eine andere Eigenschaft dieser Konstellation ist allerdings noch störender, nämlich die Tatsache, daß Verschiebungsvektor und Fehlervektor stark unterschiedliche Richtungen haben. Das bedeutet, daß die den einzelnen Parametern entsprechenden orthogonalen Komponenten beider Vektoren sehr unterschiedliche Anteile haben können. Selbst wenn die vorstehende Abschätzung des Betrages des Fehlervektors über den Betrag des Verschiebungsvektors zu einem befriedigenden Ergebnis führt, wäre es möglich, daß der Fehler einiger Parameter noch wesentlich größer ist, als man auf Grund der für sie berechneten Veränderungen erwarten würde, während andere Parameter dafür um so genauer sind.

Zuverlässiger wird die ganze Fehlerabschätzung, wenn man mit einem $\eta < \eta_{op}$ arbeitet, wobei der λ_{max} -Anteil schneller konvergiert als der λ_{min} -Anteil, und dieser letztere zum Schluß allein übrig bleibt. Dann stimmt das SPARKSsche Limit genau, $\Delta v^{(i)}$, $\eta^{(i)}$ und $\eta^{(i+1)}$ werden kollinear, und damit haben die den einzelnen Parametern entsprechenden Komponenten gleichen Anteil, stehen also einzeln im gleichen Verhältnis zueinander wie die Vektorbeträge. Kennzeichnend für diesen Zustand ist, daß auch $\Delta v^{(i)}$ und $\Delta v^{(i+1)}$ kollinear sind, sich also nur durch einen Skalarfaktor unterscheiden dürfen.

Es war bereits die Rede davon (s. S. 44), daß sich für "normale" Strukturen auf der Basis des von ROLLETT angegebenen modifizierten Streuintervalls der λ_j ein Wert $\eta_{op}=0,6$ errechnet. Verwendet man im Hinblick auf die vorausgegangenen Erörterungen den Wert $\eta=0,5$, so ergibt sich mit Hilfe der Gl. (14), wenn man nach ROLLETT $\lambda_{min}=0,3$ setzt, die Abschätzung

$$\frac{|\Delta q^{(i)}|}{|n^{(i+1)}|} \geq \frac{0,3}{1 - 0,5 \cdot 0,3} = 0,35 \quad ,$$

d.h. der Verschiebungsvektor ist in diesem Fall mindestens gleich einem Drittel des verbleibenden Fehlervektors, was ein befriedigendes Konvergenzverhalten bedeutet, insbesondere wenn man bedenkt, daß Verschiebungsvektor und Fehlervektor zum Ende der Rechnung hin gleichgerichtet sind.

Man sieht aber auch, daß das obige Verhältnis bedeutend ungünstiger wird, wenn $\lambda_{\min}$ kleiner wird, d.h. näher an den Wert Null heranrückt. HODGSON und ROLLETT (22) haben bereits darauf hingewiesen, daß man ein ungewöhnlich kleines $\lambda_{\min}$ erwarten kann, wenn Atomplätze infolge von Fehlordnungen überlappen. In solchen Fällen wird man also bis zu einem besonders kleinen Betrag des Verschiebungsvektors verfeinern müssen, um sicher zu sein, daß keine signifikante Abweichung mehr vom gesuchten Minimum besteht. Die Nichtbeachtung dieser Tatsache ist wohl in einigen Fällen der Grund dafür gewesen, daß man behauptete, die Block-Diagonal-Approximation habe zu einem falschen Ergebnis geführt.

Ähnliche Schwierigkeiten sind beim Vorliegen von ausgeprägten Pseudosymmetrien zu erwarten. Eine sehr interessante Mitteilung hierzu haben PARTHASARATHY, SIME und SPEAKMAN (24) gemacht. Sie hatten eine pseudosymmetrische Struktur sowohl mit der Vollmatrixmethode als auch mit der Block-Diagonal-Approximation verfeinert, und zwar einmal in der niedriger- und einmal in der höhersymmetrischen Raumgruppe. Die Block-Diagonal-Approximation "konvergierte" in jeder Raumgruppe zu einer entsprechenden Struktur, die also beide verschieden waren. Die Vollmatrixmethode hingegen lieferte in beiden Fällen im wesentlichen die höhersymmetrische Struktur, woraus man schließen kann, daß die Verfeinerung mit der approximierten Matrix in der niedrigersymmetrischen Raumgruppe nur scheinbar konvergiert war. Allerdings hatte auch die Vollmatrixmethode in der niedrigersymmetrischen Raumgruppe nicht störungsfrei gearbeitet: Die Parameterverschiebungen waren sprunghaft und blieben bis zum Schluß ziemlich groß, und die Standardabweichungen waren fünfmal so groß wie

in der höhersymmetrischen Raumgruppe, ein Effekt, der bei der Block-Diagonal-Approximation nicht beobachtet wurde, wodurch die scheinbare Richtigkeit des mit ihr erhaltenen Ergebnisses noch gestützt wurde. Weitere Beispiele für ein solches Versagen der Vollmatrix-Methode in Fällen von hochgradiger Pseudosymmetrie finden sich in (25) und (26). Die hier zu beobachtenden Eigenschaften der Normalmatrix pflegt man als "schlechte Konditionierung" zu bezeichnen. Diese kann durch den Abbruch von Zeilen und Spalten beim Übergang zur Block-Diagonal-Approximation beseitigt werden, wodurch das letztere Verfahren besser arbeitet. Im Grunde wird aber die innewohnende Unsicherheit hierdurch nur verschleiert und ein richtiges Ergebnis vorge-täuscht. Sehr aufschlußreiche Untersuchungen zu den Ursachen und Auswirkungen der schlechten Konditionierung einer Normalmatrix hat SCHERINGER (27) durchgeführt. Unter einer Reihe von Beispielen, die er gibt, finden sich auch solche über die dies-bezügliche Auswirkung von unvollständigen Datensätzen, bei deren Vorliegen also auch mit den entsprechenden Konsequenzen für die Anwendung des Block-Diagonal-Verfahrens zu rechnen ist.

In Bezug auf die von uns hier durchgeführte Strukturanalyse ist festzustellen, daß die mit dem AED gesammelten Intensitätsdaten einen wesentlichen Teil der Kupfer-Ausbreitungskugel lückenlos erfaßten, daß ferner im Verlauf der Auswertungen keinerlei Hinweise auf Fehlordnungen zu beobachten waren, und daß schließlich die gefundene Struktur keine Anklänge an eine höhere Symmetrie als die der Raumgruppe zeigte. Somit darf man von einer "normalen" Struktur sprechen, bei der von der Anwendung des Block-Diagonal-Verfahrens keine Schwierigkeiten zu erwarten sind.

Auf einen letzten Punkt, der soeben kurz angesprochen wurde, wollen wir noch einmal etwas ausführlicher eingehen. Es handelt sich dabei um die Werte für die Standardabweichungen σ der einzelnen Parameter bzw. von Funktionen der Parameter, wie Bindungslängen oder -winkel, in Abhängigkeit davon, ob man die Berechnungen mit der vollen Normalmatrix oder einer Approximation durchgeführt hat. Zur Berechnung von σ_i , der Standardabweichung des i -ten Parameters, dient die Beziehung

$$\sigma_i^2 = (\alpha^{-1})_i^i \cdot \frac{\sum_w (f) (|F_o(f)| - \frac{1}{c_o} \cdot |F_c(f)|)^2}{m - n},$$

worin $(\alpha^{-1})_i^i$ das i-te Diagonalelement der Inversen zur Normalmatrix, m die Anzahl der Beobachtungen und n die Anzahl der zu variierenden Parameter ist. Im Zähler des Bruches steht die minimalisierte Funktion. Man wird damit rechnen müssen, daß sich abweichende Werte ergeben, wenn statt $(\alpha^{-1})_i^i$ im Falle der Block-Diagonal-Approximation das Element $(\mathcal{L}^{-1})_i^i$ eingesetzt wird. Auch diese Frage ist von HODGSON und ROLLETT (22) eingehend untersucht worden. Bezeichnen wir die mit der vollen Normalmatrix $\mathcal{O}$ bzw. mit der approximierten Matrix $\mathcal{L}$ erhaltenen Standardabweichungen mit σ bzw. $\sigma_{\mathcal{L}}$, und ist $\lambda_{\min}$ wieder der kleinste Eigenwert der Matrix $\mathcal{L}^{-1}\mathcal{O}$, so gilt hiernach die Abschätzung

$$\sqrt{\lambda_{\min}} \leq \frac{\sigma_{\mathcal{L}}}{\sigma} < 1,$$

bei der es sich zunächst nur um die σ -Werte einzelner Parameter handelt. Im Falle der Standardabweichungen von Funktionen mehrerer Parameter kann $\sigma_{\mathcal{L}}$ sowohl kleiner als auch größer als σ werden, und es gilt

$$\sqrt{\lambda_{\min}} \leq \frac{\sigma_{\mathcal{L}}}{\sigma} \leq \sqrt{\lambda_{\max}},$$

wenn $\lambda_{\max}$ wieder den größten Eigenwert der Matrix $\mathcal{L}^{-1}\mathcal{O}$ bezeichnet. Legt man das für "normale" Strukturen genannte Streuintervall der Eigenwerte $0,3 \leq \lambda_j \leq 3,0$ (vgl. S.44) zugrunde, so ergibt sich numerisch

$$0,55 \leq \frac{\sigma_{\mathcal{L}}}{\sigma} \leq 1,73.$$

In solchen Fällen sollte also $\sigma_{\mathcal{L}}$ mindestens halb so groß wie das "reguläre", d.h. mit der vollen Matrix berechnete σ sein. Liegt jedoch eine der weiter oben diskutierten besonderen Situationen vor, in denen $\lambda_{\min}$ extrem klein wird, so kann auch das Verhältnis von $\sigma_{\mathcal{L}}$ zu σ bedeutend kleiner werden, z.B. 1:5, wie man es gelegentlich beobachtet hat. Damit wollen wir die theoretischen Betrachtungen zum Block-Diagonal-Verfahren beenden und uns wieder den experimentellen Ergebnissen zuwenden.

Es wurde also die weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle 32 Brom- und Kohlenstoffatome mit dem Block-Diagonal-Verfahren durchgeführt. Weiterhin wurde allen Meßwerten das Gewicht 1 gegeben. Der Dämpfungsfaktor erhielt zunächst den oberhalb des optimalen liegenden Wert 1,0. Im ersten Zyklus wurde in 104 Fällen statt der berechneten Parameterverschiebung nur der Limitwert verwendet. Dabei handelte es sich durchweg um Temperaturparameter. Nach drei Zyklen war der R-Wert von anfangs 7,4% bis auf 6,0% abgesunken. 37mal war bei den berechneten Parameterverschiebungen im letzten Zyklus noch das Limit überschritten worden. Es wurden daher weitere Verfeinerungszyklen unter den gleichen Bedingungen gerechnet. Nach insgesamt 7 Zyklen war der R-Wert nur noch geringfügig bis auf 5,7% gesunken. Es gab aber immer noch 5 Limitüberschreitungen, und zwar betrug in diesen Fällen die berechnete Parameterverschiebung (die ja mit ausgedruckt wird) noch ein Vielfaches des Limits. Die betreffenden Parameter wurden daher "per Hand" neu berechnet und die entsprechend korrigierten Datenkarten an Stelle der vom Programm ausgegebenen Karten für die Weiterrechnung verwendet.

An dieser Stelle wurde aber noch eine weitere Beobachtung gemacht, und zwar war in den letzten Zyklen ein ausgeprägtes Oszillieren aller β_{11} -Parameter sowie der Skalierungsfaktoren eingetreten. Das läßt auf eine starke Korrelation dieser Parameter schließen, deren Ursache nicht schwer zu erkennen ist. Der anisotrope Temperaturfaktor hat ja die Form

$$T = e^{-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)}$$

Man sieht, daß β_{11} ausschließlich mit dem Index h des reziproken Gitters verbunden ist. Gerade dieser Index ist es aber, der in jeder der vorliegenden 5 Skalierungsgruppen nur einen beschränkten Wertevorrat durchläuft, so daß ein veränderter β_{11} -Wert durch eine entsprechende Änderung des Verhältnisses der Skalierungsfaktoren zueinander weitgehend ausgeglichen werden kann. Um diesem Oszillieren zu begegnen, wurde in die weitere Rechnung der Dämpfungsfaktor $\eta=0,5$ eingeführt.

Nach diesen Änderungen führten drei weitere Zyklen zur endgültigen Konvergenz, derart, daß keine Limitüberschreitungen und keine Schwingungen zwischen β_{11} -Parametern und Skalierungsfaktoren mehr zu beobachten waren. Der R-Wert blieb hierbei unverändert auf 5,7%. Auf Grund der Größe $\Delta q_i / \sigma_i$ (wo Δq_i die mit der Block-Diagonal-Approximation berechnete Verschiebung des i-ten Parameters bedeutet, also das i-te Element des Verschiebungsvektors Δq) konnte man hier keine Aussagen zum Konvergenzzustand gewinnen, da sich herausstellte, daß das Programm an dieser Stelle fehlerhafte Werte produzierte. Vor den letzten Verfeinerungsrechnungen dieser Arbeit wurde jedoch der Fehler im Programm beseitigt, so daß dann die betreffende Abschätzung durchgeführt werden konnte.

5.2. Aufsuchen der Wasserstoff-Atome.

Nachdem das Modell im Hinblick auf die Brom- und Kohlenstoffatome den Beobachtungsdaten optimal angepaßt worden war, wurde der Versuch unternommen, auch noch die 18 Wasserstoffatome der asymmetrischen Einheit mit Hilfe einer Differenz-Fouriersynthese aufzufinden. Zur Ausführung dieser Rechnung sei lediglich bemerkt, daß das absolute Glied der Reihe $F_o(000) - F_c(000) = 72$ gesetzt wurde, entsprechend der Tatsache, daß die in den F_c -Werten nicht berücksichtigten Wasserstoffatome bei 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle $4 \cdot 18 = 72$ Elektronen beisteuerten.

Das erhaltene Elektronendichte-Diagramm wurde wieder mittels des Programms PEKPIK nach seinen Maxima abgesucht. Es fanden sich genau 18 Maxima, die sich mit Höhen zwischen 0,41 und 0,79 $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ deutlich vom übrigen "Untergrund" absetzten, wie es das Diagramm der Abb. 9 veranschaulicht, und zwar durchweg an den Stellen, wo man gemäß dem Strukturmodell Wasserstoffatome zu erwarten hatte. Die Koordinaten der 18 Maxima wurden somit den gesuchten Wasserstoffatomen zugeordnet.

Anschließend wurden die Wasserstoffparameter zusammen mit den übrigen wieder nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Da jedem der 18 H-Atome 3 Ortskoordinaten und 1 isotroper Temperaturkoeffizient (der zunächst einheitlich gleich $3,0 \text{\AA}^2$ gesetzt wurde) zukamen, bedeutete das einen Zuwachs um 72 auf

insgesamt 365 Variable. Der R-Wert nach Hinzufügen der Wasserstoffparameter betrug vor Beginn der Verfeinerungsrechnungen 5,2%. Der erste Zyklus des Block-Diagonal-Verfahrens verringerte ihn auf 4,9%, der zweite auf 4,7%, wo er beim dritten Zyklus stehen blieb.

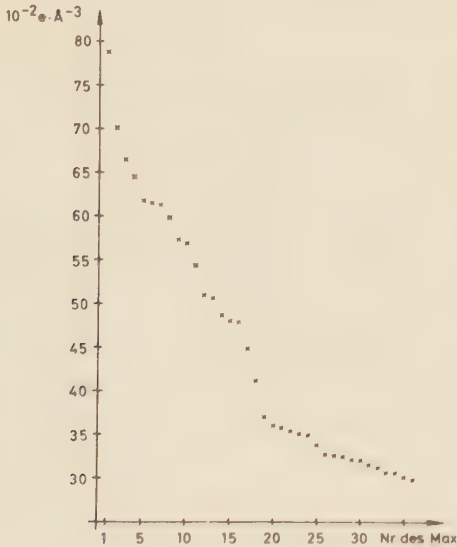


Abb. 9: Verlauf der Peakhöhen in der Differenz-Fouriersynthese zur Aufsuchung der H-Atome

Wieder erwiesen sich die niedrig gesetzten Limits als sehr hinderlich für das Fortschreiten der Konvergenz. Der erste Zyklus brachte 49, der dritte immer noch 21 Limitüberschreitungen, wobei diesmal beim Wasserstoff auch Ortsparameter betroffen waren.

Es erschien daher sehr wünschenswert, die einprogrammierten Limits nach Belieben verändern zu können. Eine sog. "DAMP"-Karte mit diesem Zweck war zwar im Manual vorgesehen, wie sich aber herausstellte, fehlte die entsprechende Funktion im Pro-

gramm. Nachdem dieser Mangel behoben und die Limits auf ein Mehrfaches heraufgesetzt worden waren, senkte der vierte Zyklus den R-Wert auf 4,0%, wobei Limitüberschreitungen in keinem Falle mehr vorkamen. Zwei weitere Zyklen führten die Parameteränderungen auf sehr kleine Werte zurück, ohne den R-Wert zu beeinflussen. Die Rechnungen wurden daher nicht mehr fortgesetzt.

5.3. Beseitigung von Fehlern durch Sekundärestinktion.

Während der letzten Verfeinerungsrechnungen war aufgefallen, daß bei einigen niedrig indizierten starken Reflexen die $|F_o|$ -Werte regelmäßig wesentlich niedriger als die $|F_c|$ -Werte waren, daß also offenbar die betreffenden Intensitäten infolge von Sekundärestinktion stark verfälscht waren. Alle Reflexe, für die $|\Delta F| = ||F_o| - |F_c|| > 10,0$ war (es waren die vier Reflexe der Tabelle 7), wurden daher als "EXTINCT"-Reflexe codiert und dann die Block-Diagonal-Verfeinerungen noch einmal für die drei Zyklen ohne Einbeziehung dieser Reflexe fortgesetzt. Das Ergebnis zeigt den doch recht erheblichen Einfluß, den eine so geringe Zahl von extinktionsverfälschten Reflexen haben kann.

Tabelle 7:

h	k	l	$\sigma [^\circ]$	Nach Verfein. <u>mit</u> Refl.			Nach Verfein. <u>ohne</u> Refl.		
				$ F_o $	$ F_c $	$ F_o - F_c $	$ F_o $	$ F_c $	$ F_o - F_c $
0	0	2	11,02	244,82	275,85	-31,02	243,24	282,84	-39,60
2	0	1	9,08	211,34	230,03	-18,69	208,77	235,34	-26,57
2	3	1	11,24	259,41	291,90	-32,49	256,25	296,14	-39,89
2	0	2	13,95	239,96	261,04	-21,09	237,04	265,12	-28,08

Die einfache Eliminierung der vier Reflexe bei der Berechnung des R-Wertes nach Abschluß der letzten Verfeinerungszyklen mit diesen Reflexen vermindert den Zähler $\sum |\Delta F|$ von 3980,3 auf 3847,2 und den Nenner $\sum |F_o|$ von 86008,1 auf 85052,6 und somit den R-Wert von 4,6% auf 4,5%. Die weitere kleinste-Quadrate-Rechnung ohne die vier Reflexe jedoch führt schließlich auf den R-Wert 4,2%. Die bessere Anpassung bei den übrigen Reflexen bewirkt gleichzeitig eine Verschlechterung der Übereinstimmung bei den Extinktionsreflexen. Das Ausmaß dieser Veränderung

zeigt Tabelle 7.

Da die hier durchgeführten Rechnungen wieder ohne "DAMP"-Karte erfolgten, war, wie die Inspektion der berechneten Parameterverschiebungen zeigte, in einigen Fällen am Ende des dritten Zyklus noch keine vollständige Konvergenz erzielt. Einer der Wasserstoff-Temperaturkoeffizienten war jedoch bereits negativ geworden und damit nicht mehr physikalisch sinnvoll. Im Hinblick auf die im nächsten Abschnitt zu beschreibende weitere Änderung der Verfeinerungsbedingungen wurde deshalb hier abgebrochen.

5.4. Berücksichtigung neuer Werte für die H-Atomformfaktoren.

Die in den bisherigen Rechnungen verwendeten atomaren Streufaktoren für Wasserstoff waren den "International Tables" entnommen worden (vgl. S. 19). Diesen Werten liegt die Annahme von isolierten Wasserstoffatomen mit einer kugelsymmetrischen Elektronendichteverteilung um das Proton zugrunde. Im Jahre 1965 gaben STEWART, LAVILSON und SIMPSON (28) neue Werte für die Wasserstoff-Streufaktoren an, die von ihnen auf der Basis eines Wasserstoff-Molekülmodells berechnet worden waren. Das Wesentliche dabei war, daß infolge der zwischen den beiden Wasserstoffatomen ausgebildeten Bindung eine Ladungskontraktion erfolgte, und daß bei der Approximation der asymmetrischen Ladungsverteilung durch eine optimale kugelsymmetrische pro Atom deren Zentrum in Richtung der Bindung um $0,07 \text{ \AA}$ vom Proton abgerückt war. Das letzte stand im Einklang mit dem vorliegenden Beobachtungsmaterial an röntgenographisch bestimmten C-H-Abständen, die im Mittel um $0,05\text{--}0,1 \text{ \AA}$ kürzer waren als spektroskopisch oder mit Neutronenbeugung ermittelte Werte. Die Berücksichtigung der Ladungskontraktion bewirkte einen weniger steilen Abfall des Streufaktors mit zunehmendem $\sin\theta/\lambda$, und das wiederum würde größere isotrope Temperaturkoeffizienten zur Folge haben, verglichen mit denen, die auf der Basis der bisher benutzten Streufaktoren erhalten wurden und die oft sehr klein oder sogar negativ ausfielen. Nach Meinung der Verfasser sollte die von ihnen berechnete kugelsymmetrische Approximation der Ladungsverteilung auch im Falle von an Kohlen-

stoff oder Stickstoff gebundenem Wasserstoff in Molekülkristallen zu brauchbaren Resultaten führen, zumindest innerhalb des Bereiches der CuK_α -Ausbreitungskugel. Insbesondere sollten die hiermit berechneten isotropen Temperaturkoeffizienten des Wasserstoffs vertrauenswürdiger sein.

Mit diesen neuen Streufaktoren für Wasserstoff wurden die Verfeinerungen mit dem Block-Diagonal-Verfahren noch ein letztes Mal aufgenommen. Der Dämpfungsfaktor betrug wiederum $\eta=0,5$, und diesmal wurden mittels einer "DAMP"-Karte die Limits für die Orts- und isotropen Temperaturparameter wieder heraufgesetzt, damit die für den Wasserstoff zu erwartenden größeren Verschiebungen nicht behindert würden. Nach 4 Zyklen betrug der Mittelwert von $\Delta q_i/\sigma_i$ 0,1. Auf Grund der Betrachtungen von S. 48 gilt die Abschätzung $\Delta q_i/e_i \geq 0,35$, wenn mit e_i das i-te Element des verbleibenden Fehlervektors bezeichnet sei, also die verbleibende Abweichung des i-ten Parameters vom Bestwert. Faßt man beide Aussagen zusammen, so folgt

$$\frac{e_i}{\sigma_i} = \frac{\Delta q_i/\sigma_i}{\Delta q_i/e_i} \leq \frac{0,1}{0,35} \approx 0,3 .$$

Das wurde als ausreichend angesehen, die Verfeinerungen zu beenden, wenn auch der Wert von $\Delta q_i/\sigma_i$ im einzelnen vielfach oberhalb 0,1 lag und in ganz wenigen Fällen an 1,0 herankam, was nach obigem eine mögliche Restabweichung bis zur Größe des dreifachen σ -Wertes für den betreffenden Parameter bedeutet. Gemildert werden diese Abschätzungen ja noch, wenn man (vgl. S. 50) bedenkt, daß die hier vorliegenden σ_i -Werte der einzelnen Parameter mit einer approximierten Normalmatrix berechnet sind, also immer kleiner als die korrekten Standardabweichungen sind. Abschließend hierzu sei noch angemerkt, daß auch das Erfülltsein der für die Gültigkeit der obigen Abschätzungen notwendigen Voraussetzung (vgl. S. 48) überprüft wurde. Die berechneten Parameterverschiebungen der letzten beiden Zyklen wurden miteinander verglichen, und es zeigte sich, daß eine sehr weitgehende Proportionalität bestand. Damit konnte man den auf S. 48 beschriebenen Konvergenzzustand mit guter Annäherung als erreicht ansehen.

Mit den zuletzt erhaltenen Parametern wurde schließlich noch eine Fourier-Differenzsynthese gerechnet. Diese zeigte nur in unmittelbarer Nähe der Bromatome einige herausragende Restmaxima und -minima bis zur Höhe von $0,40 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ bzw. zur Tiefe von $-0,70 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, was den üblichen Beobachtungen entspricht. Ansonsten lagen die Beträge der Funktionswerte wesentlich unterhalb der angegebenen Werte, wodurch auch auf diesem Wege die optimale Übereinstimmung zwischen Modell und Wirklichkeit bestätigt wird.

Um den Einfluß der neuen H-Atomformfaktoren auf die den Wasserstoff betreffenden Strukturgrößen noch einmal deutlich zu machen, sind in Tabelle 8 die mit den alten und den neuen Formfaktoren berechneten C-H-Bindungslängen bzw. isotropen Temperaturkoeffizienten B einander gegenübergestellt worden.

Tabelle 8:

Atom	C - H $[\text{\AA}]$		$100 \cdot \Delta(\text{C-H})$	B $[\text{\AA}^2]$	
	m.f. _H (alt)	m.f. _H (neu)		m.f. _H (alt)	m.f. _H (neu)
H 4	-	-	-	-0,1(0,7)	1,8(0,7)
H 5	-	-	-	1,1(0,9)↓	2,6(0,8)
H 9	1,01(6)	0,97(5)	-4	4,5(1,5)↓	5,3(1,2)
H 10	1,02(6)	1,00(5)	-2	4,8(1,5)	7,2(1,4)
H 11	0,88(5)	0,85(5)	-3	2,7(1,1)	4,4(1,0)
H 12	1,01(5)	0,97(4)	-4	1,6(1,0)	3,5(0,9)
H 15	0,93(5)	0,92(4)	-1	2,1(1,0)	4,5(1,0)
H 16	0,83(6)	0,87(5)	+4	4,4(1,4)	6,2(1,3)
H 17	1,12(6)	1,08(5)	-4	3,9(1,3)	5,4(1,2)
H 18	0,89(5)	0,89(4)	±0	2,3(1,1)↓	3,5(0,9)
H 21	0,86(5)	0,85(4)	-1	2,4(1,1)↓	3,7(0,9)
H 22	0,71(6)	0,70(4)	-1	4,1(1,4)↓	4,1(1,0)
H 23	1,00(4)	0,91(4)	-9	2,2(1,0)↑	5,2(1,1)
H 24	0,86(5)	0,84(5)	-2	4,2(1,4)	6,0(1,3)
H 27	0,91(5)	0,86(4)	-5	2,0(1,1)	3,5(0,9)
H 28	1,00(5)	0,99(5)	-1	3,2(1,2)	5,7(1,2)
H 29	0,90(5)	0,93(4)	+3	2,8(1,2)	4,8(1,1)
H 30	1,01(5)	0,98(4)	-3	2,7(1,2)	4,4(1,0)
Mittel: 0,93		0,91			

Die beiden einzigen $C(sp^3)$ -H-Bindungen beim H 4 und H 5 blieben dabei außer Betracht. In allen anderen Fällen handelt es sich um H-Atome an Benzolringen, also um vergleichbare $C(sp^2)$ -H-Bindungen. Die in Klammern gesetzten Zahlen geben die jeweiligen Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle des Funktionswertes an. Man sieht, daß fast durchweg die Abweichungen der beiden gegenübergestellten Bindungslängen im Bereich der Fehlergrenzen liegen, was auch erwartet werden sollte. Die Mittelwerte unterscheiden sich nur geringfügig. Allerdings liegen vergleichbare Literaturwerte im Mittel bei 0,99 Å (vgl. Tabelle VI in (28)). Daß in unserem Falle ein soviel niedrigerer Wert erhalten wird, kann wohl nur auf systematische Fehler zurückgeführt werden, die sich natürlich ebenso wie die statistischen Fehler bei den "feinsten" Parametern, also hier denen des Wasserstoffs, am stärksten auswirken. Wie die Diskussion im Abschnitt 3.4. zeigte, muß man ja mit dem Vorliegen so gearteter Fehler auf der Seite der Meßwerte rechnen.

Der Vergleich der isotropen Temperaturkoeffizienten zeigt ebenfalls das erwartete Ergebnis, nämlich eine durchgehende, über der Signifikanzgrenze liegende Vergrößerung der mit den neuen H-Atomformfaktoren berechneten B-Werte. Zur Erläuterung sei noch gesagt, daß wieder die in Klammern gesetzten Zahlen die Standardabweichungen sind, während die dahintergesetzten Pfeile andeuten, daß die nicht ganz auskonvergierten Werte noch im Zu- (↑) bzw. Abnehmen (↓) begriffen waren.

Der am Ende der letzten Verfeinerungszyklen erhaltene R-Wert betrug 4,1%. Eine Gegenüberstellung der F_o - und F_c -Werte aller Reflexe findet sich in Tabelle 9 am Schluß der Arbeit.

6. Diskussion der Ergebnisse.

Den Anfang dieses Kapitels möge eine Zusammenstellung der numerischen Ergebnisse unserer Strukturanalyse darstellen. Die endgültigen Orts- und Temperaturparameter der zwei Brom-, 30 Kohlenstoff- und 18 Wasserstoffatome der asymmetrischen Einheit liefert Tabelle 10 (am Schluß der Arbeit). Die Abb. 10 stellt eine von einem hiernach aufgebauten Modell angefertigte per-

spektivische Zeichnung des Moleküls dar, mit eingetragenen Bezeichnungen der Atome. Die aus den Ortsparametern berechneten Bindungslängen und -winkel sind der Übersichtlichkeit halber in schematischen Skizzen des Moleküls wiedergegeben worden (Abb. 11 und 12). Die Standardabweichungen wurden überall wie üblich in Einheiten der letzten geschriebenen Stelle eingeklammert hinter den Zahlenwert gesetzt.

Allgemein ist festzustellen, daß die von REWICKI (11) (vgl. S.8) ermittelte Struktur des Moleküls in vollem Umfang bestätigt wird. Was die zunächst ungeklärt gebliebene Frage nach der sterischen Anordnung des exocyclischen Bromatoms betrifft, so ergibt die Röntgenanalyse eindeutig dessen "auswärts"-Stellung.

Soweit sich die ermittelten Bindungslängen und -winkel auf die im Molekül enthaltenen aromatischen Ringe beziehen, entsprechen sie im wesentlichen den Erwartungen und bieten keinen Ansatzpunkt zu einer Diskussion. Recht interessante Verhältnisse treten jedoch um den Cyclobutanring auf, und diese sollen daher noch etwas eingehender betrachtet werden.

Die Abb. 13 stellt einen Ausschnitt des Moleküls um den Cyclobutanring herum dar. An jede der auftretenden Bindungen sind zwei Zahlenwerte geschrieben: Oben steht jeweils der erhaltene Meßwert für die Bindungslänge mit Standardabweichung, unten in Klammern ein Vergleichswert. Hierbei handelt es sich im Falle der Bindungen von C 1 nach C 19 bzw. C 25 sowie von C 6 nach C 7 bzw. C 13 um die entsprechenden am Fluoren gemessenen Werte, im Falle der Bindungen längs der Kette C 5 - C 2 - C 3 - C 6, einem System konjugierter Doppelbindungen in cis-Konfiguration, um die entsprechenden Meßwerte vom Cyclo-Octatetraen, und im Falle der restlichen Bindungen um die Standardwerte für C-Atome des entsprechenden Hybridisierungszustandes. Alle diese Werte wurden den Tabellen (29) entnommen.

Betrachtet man zunächst die Bindungslängen im Vierring, so stellt man fest, daß C 2 - C 3 und C 3 - C 4 praktisch den Erwartungen entsprechen, während C 2 - C 1 etwas und C 1 - C 4 merklich verlängert sind. Bei einer Strukturanalyse des Octachlorcyclobutans fanden OWEN und HOARD (30) auf $1,59 \text{ \AA}$ verlän-

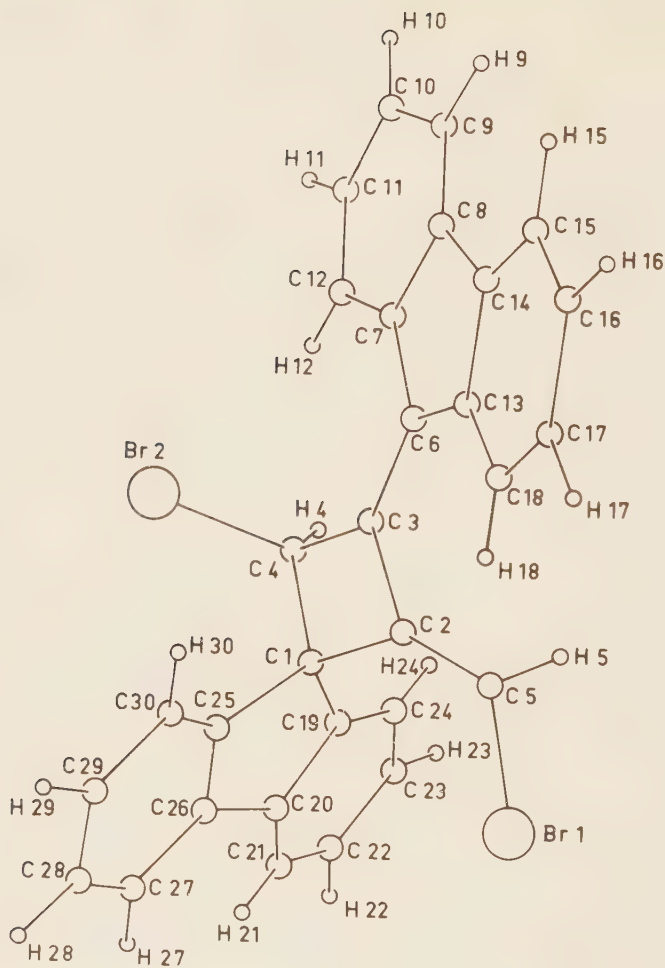


Abb. 10; Das Molekül in perspektivischer Darstellung

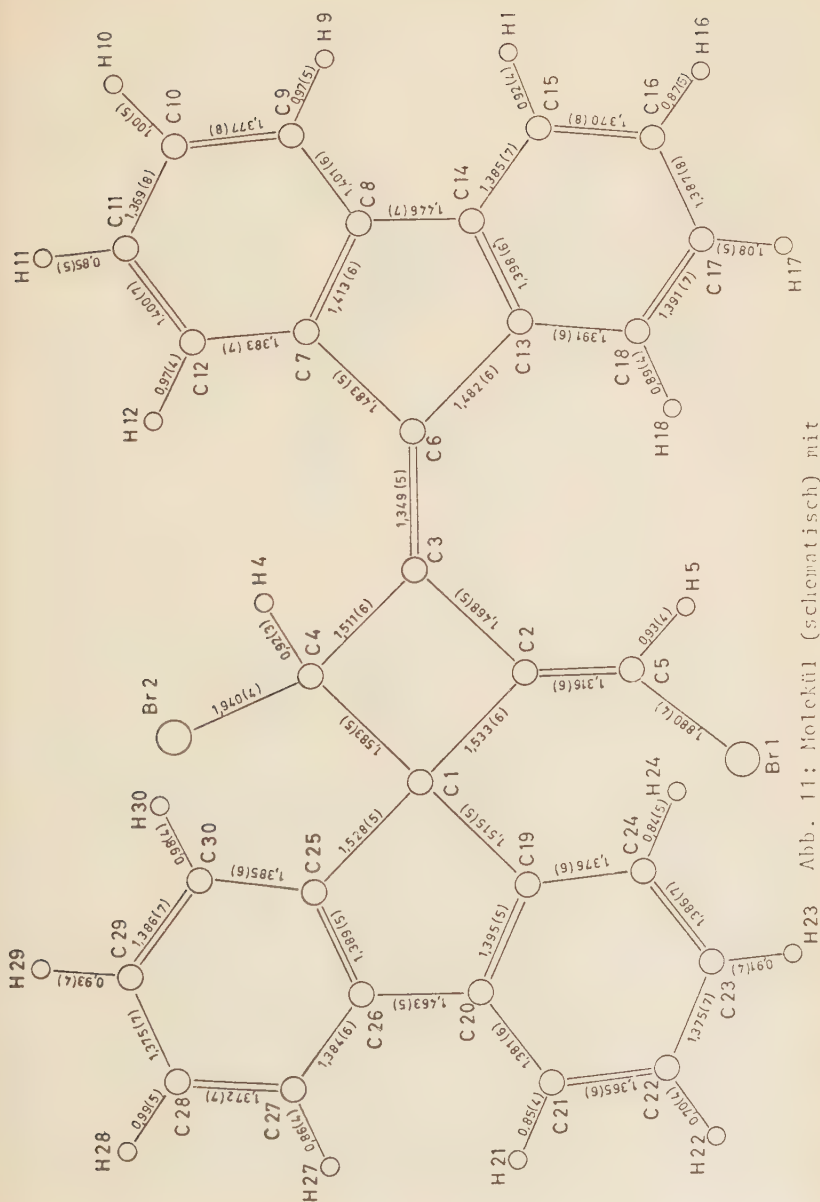


Abb. 11: Molekül (schematisch) mit Bindungslängen in [$\text{\AA}$]

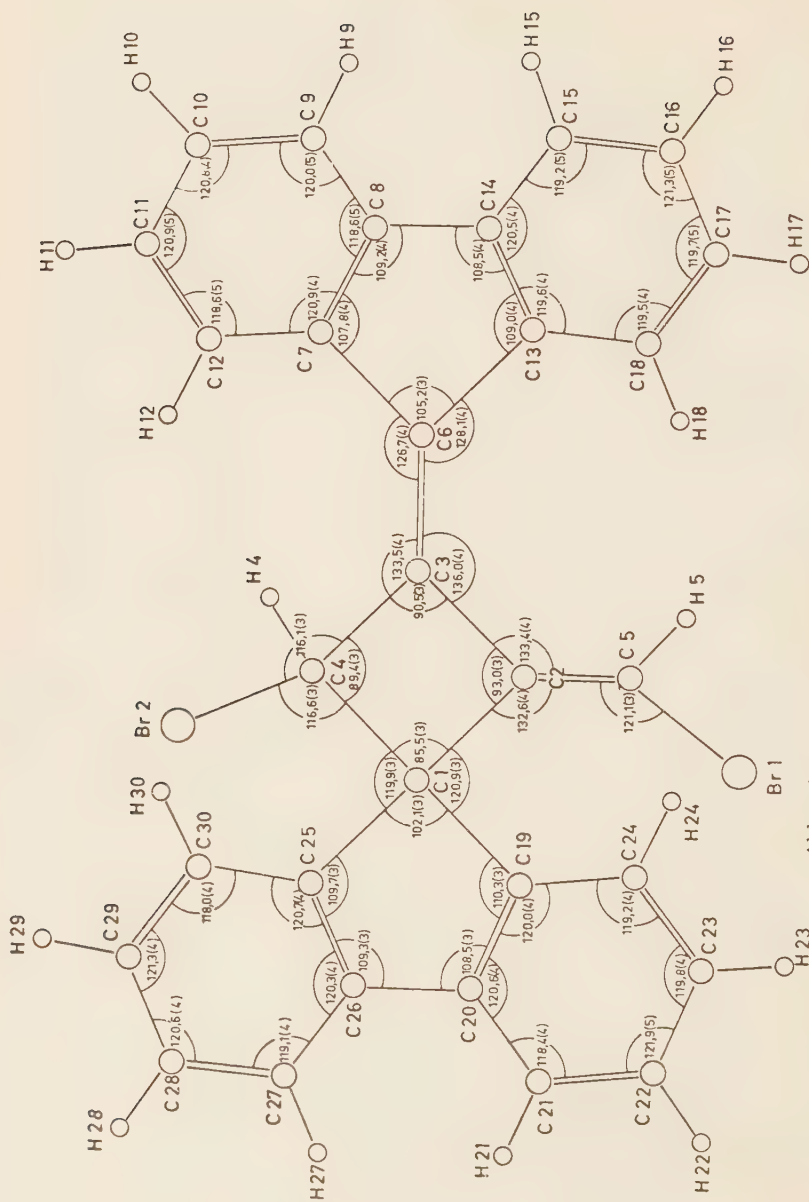


Abb. 12: Molekül (schematisch) mit Bindungswinkeln in $[\text{O}]$

Effekt mit den Repulsionskräften der nicht gebundenen C - Atome des Vierrings, die zu einer Aufweitung des Ringes führen. Eine Berechnung des Gleichgewichts zwischen Repulsionskräften einerseits und Bindungskräften andererseits führt auf einen mit den Beobachtungen gut übereinstimmenden Wert für die Vergrößerung des C - C - Abstandes. Bei der Übertragung dieser Feststellungen auf unseren Fall ist zu bemerken, daß nur die Bindung C 1 - C 4 einem $C(sp^3) - C(sp^3)$ - Abstand wie im Cyclobutan selbst entspricht, und in der Tat haben wir dort auch eine vergleichbare Verlängerung. Die Abstände C 1 - C 2 und C 4 - C 3 sind $C(sp^3) - C(sp^2)$ - Abstände, und C 2 - C 3 ist ein $C(sp^2) - C(sp^2)$ - Abstand. In dieser Reihenfolge nehmen nun die Bindungskraftkonstanten zu (was sich u.a. in der zunehmenden Verkürzung des Normal-Bindungsabstandes äußert), und das muß in der Betrachtung des Gleichgewichts mit den Repulsionskräften zu einem verringerten Bindungslängenzuwachs führen. Nimmt man die Bindungslängen von C 1 - C 2 und C 3 - C 4 mit ihrem Mittelwert als gleich an, was im Rahmen der Fehlergrenzen liegt, so wird diesen Folgerungen hier entsprochen.

Bezieht man jedoch die äußeren Bindungen des Vierrings wieder in die Betrachtungen mit ein, so gewinnt man den Eindruck, daß hier noch relativ starke Repulsionskräfte anderer Art am Wirken sind. Vergleicht man die gemessenen Bindungslängen für C 6 - C 7 und C 6 - C 13 einerseits sowie C 1 - C 19 und C 1 - C 25 andererseits mit den vom Fluoren stammenden Werten, so beobachtet man im ersten Fall praktisch Übereinstimmung, wohingegen im zweiten Fall von uns bedeutend längere Abstände gemessen wurden. Dabei fällt auf, daß es gerade die vier vom C 1 ausgehenden Bindungen sind, die hier deutlich gestreckt sind. Man ist zunächst versucht, diesen Effekt auf ausgeprägte Repulsionswirkungen der dem C 1 benachbarten vier Kohlenstoffatome der beiden gekreuzten Ringe aufeinander zurückzuführen. Das ist aber wenig überzeugend, da man sonst allgemein bei vierfach substituierten Methanderivaten einen ähnlichen Effekt erwarten müßte, was nicht der Fall ist. So bleibt nur die Deutung, daß das Vorhandensein der vier voluminösen Substituenten am Cyclobutanring insgesamt zu einer Spannung führt, wobei besonders die zwischen-

gelagerten Bromatome ein Auseinanderstreben der diagonal gelegenen Fluorensysteme bewirken, und diese Spannung wird an der schwächsten Stelle der Achse, dem tetraedrischen C 1 - Atom, am deutlichsten sichtbar.

In dem hier gegebenen Bild stört noch die Tatsache, daß offenbar die Bindung C 1 - C 2 im Verhältnis weniger gestreckt ist als C 1 - C 19 und C 1 - C 25, obwohl alle drei Bindungen zu sp^2 -Kohlenstoffatomen führen und somit vergleichbare Bindungskraftkonstanten haben, und die Bindung innerhalb des Vierrings noch zusätzlich den dort wirksamen Repulsionskräften unterworfen ist. Im Rahmen des "bent bond"-Konzepts (vgl. hierzu auch (31)) ist jedoch auch dieser Effekt den Erwartungen gemäß. Hiernach führt wachsende Spannung durch Verbiegung der normalen Valenzrichtungen zu fortschreitender Verkürzung der Bindungsabstände. Die Aussagen dieses Konzepts stehen sogar im Extremfall der Zusammenbiegung von zwei oder drei sp^3 -Bindungen zu einer Äthyldoppel- oder Acetyldreifachbindung in überraschend guter Übereinstimmung mit den experimentellen Bindungslängen. Eine Aufweitung des zweiten Valenzpaares bewirkt dabei einen gewissen Entspannungseffekt. Ein gutes Beispiel hierfür ist das Spiropentan, bei dem zwei Cyclopropanringe mit einer Spitze zusammenhängen (32). Der C - C - Abstand zum zentralen C - Atom, das zwei auf ca. 60° zusammengebogene Valenzpaare trägt, ist 1,48 Å. Der Abstand zweier peripherer C - Atome, an denen noch je zwei H - Atome mit dem aufgeweiteten Valenzwinkel 120° hängen, beträgt 1,51 Å, ist somit zwar länger als der erstgenannte, aber immer noch kürzer als der Normalabstand zwischen zwei tetraedrischen C - Atomen.

Die Anwendung des "bent bond"-Konzepts auf die hier betrachteten drei Bindungen läßt für die vom C2 - Atom ausgehenden Bindungen die stärksten Verkürzungen erwarten, entsprechend der hier vorhandenen größten Spannung: ein Valenzpaar auf 0° (Doppelbindung), das zweite auf ca. 90° zusammengebogen. Beim C 1 haben wir neben einem Winkel von ca. 90° , bei C 19 und C 25 neben einer Doppelbindung einen fast normalen Valenzwinkel, so daß hier die Spannungen geringer sind.

Auch die genaue Betrachtung der innerhalb des Vierrings gemessenen Valenzwinkel läßt noch einmal einen interessanten Hinweis auf die soeben diskutierten Spannungen im Molekül erkennen. Ganz allgemein kann man erwarten, daß die Bindungswinkel an den sp^2 -Kohlenstoffatomen C 2 und C 3, die normalerweise 120° betragen, etwas größer sind als die an den sp^3 -Kohlenstoffatomen C 1 und C 4, die normalerweise nur $109,5^\circ$ betragen. Das ist auch der Fall, hinzu kommt jedoch die Beobachtung, daß von dem erstgenannten Paar der Winkel bei C 3 und von dem zweiten Paar der Winkel bei C 1 der kleinere ist, was eine rautenförmige Verzerrung des Cyclobutanringes in Richtung der C 1 - C 3 - Achse andeutet. Das entspricht aber ganz der Vorstellung von Spannungen im Molekül, die auf ein Auseinanderstreben der Fluorensubstituenten hinwirken.

Eine Größe, die Gegenstand einer Vielzahl von Arbeiten war, ist der Diederwinkel am Cyclobutanring. Zu dessen Berechnung wurde unter Verwendung des Programms LSQPL aus dem System X-RAY 67 eine Ebene durch die Atome C 1, 2, 4 und eine zweite durch die Atome C 2, 3, 4 gelegt und der Winkel zwischen ihnen bestimmt (der Korrektheit halber sei erwähnt, daß im zweiten Fall eine Ausgleichsebene aus den Atomen C 2, 3, 4, 6 berechnet wurde, die theoretisch in einer Ebene liegen sollten. In der Tat waren alle vier Atome weniger als $0,004 \text{ \AA}$ von dieser Ausgleichsebene entfernt, so daß die vereinfachte Formulierung zuvor wohl erlaubt ist). Dieser Diederwinkel betrug $13,9^\circ$, was ein vergleichsweise niedriger Wert ist. OWEN und HOARD fanden für das Octachlorcyclobutan einen Winkel von etwa 22° , WIBERG und LAMPMAN (33) sprechen von einer durchschnittlichen Knickung des Vierrings von etwa 30° , wobei sie für die von ihnen selbst untersuchten cis- und trans-Isomeren des 1,3-Dibromcyclobutans Winkel zwischen 32° und 34° angeben.

An sich erscheint es nicht plausibel, daß der Cyclobutanring überhaupt von einer ebenen Konformation abweicht, da hierdurch ja notwendigerweise die Bindungswinkel noch kleiner als 90° werden müssen, welcher Wert einer streng ebenen Anordnung entsprechen würde. Die meisten Autoren führten diesen Effekt auf

Repulsionswirkungen zwischen nichtverbundenen Substituenten zurück, die durch die Abweichung des Ringes von der Planarität in eine günstigere Lage zueinander kommen. Die von uns bereits erörterten Spannungen im Molekül, die offenbar auch auf derartige Wechselwirkungen zwischen den Substituenten zurückgehen und zu einer markierten Streckung in Richtung der C 1 - C 3 - Achse führen, können leicht auch für die Abflachung des Dieders verantwortlich gemacht werden. WIBERG und LAMPMAN (33) haben allerdings eine abweichende Interpretation der Knickung des Ringes gegeben, und zwar erklären sie diese mit einem Streben nach optimalen Torsionswinkeln innerhalb der ringgeschlossenen Kohlenstoffkette. Eine Gleichgewichtsbetrachtung, in der die Valenzwinkel-Biegungsenergie und die Torsionsenergie die entscheidenden Größen sind, führt zu einem Diederwinkel in vorzüglicher Übereinstimmung mit ihrem experimentellen Ergebnis. Die von ihnen durchgeführte Rechnung läßt erkennen, daß eine Zunahme der Winkelbiegungsenergie bei gleicher Abweichung von der Planarität, wie sie bei der Einführung zweier sp^2 -Kohlenstoffatome mit ihrem trigonalen Normalwinkel in den Ring zu erwarten ist, eine Verschiebung des Gleichgewichts zu einem kleineren Diederwinkel bewirken müßte. So wäre unser experimenteller Befund auch von dieser Seite her gut zu verstehen.

Interessante Aufschlüsse vermittelt schließlich noch eine nähere Betrachtung der beiden substituierenden Fluorensysteme, die in freier Form von streng ebener Konformation sind. Für beide Systeme wurde jeweils mit den 13 zugehörigen C - Atomen die Ausgleichsebene berechnet. Dabei interessierte zunächst einmal der Torsionswinkel an der Doppelbindung C 3 - C 6, der normalerweise 0° betragen sollte. Er ergab sich als Winkel zwischen der Ebene aus C 2, 3, 4, 6 und der Ebene aus C 6, ..., 18 zu $23,8^\circ$, was wiederum auf eine beträchtliche gegenseitige Behinderung der Substituenten hinweist.

Betrachtet man nun die "Güte" der ebenen Anordnung beider Fluorensysteme, so fällt auf, daß die Standardabweichung der jeweils definierenden Atome von der Ausgleichsebene im Falle der an der Doppelbindung hängenden Fluorengruppe mehr als drei-

mal so groß ist wie bei der anderen. In der Tabelle 11 sind unter Δ die Abstände der einzelnen Atome von der zugehörigen Ausgleichsebene in Å angegeben.

Tabelle 11:

Atom	Δ [Å]	Atom	Δ [Å]
C 1	-0,0136	C 6	-0,0392
C 19	-0,0181	C 7	0,0258
C 20	0,0102	C 8	-0,0474
C 21	0,0119	C 9	-0,0559
C 22	0,0087	C 10	0,0286
C 23	-0,0060	C 11	0,0576
C 24	-0,0188	C 12	0,0625
C 25	0,0395	C 13	-0,1049
C 26	0,0170	C 14	-0,0892
C 27	-0,0098	C 15	-0,0086
C 28	-0,0252	C 16	0,0666
C 29	-0,0175	C 17	0,0962
C 30	0,0216	C 18	0,0077
$\sigma = 0,0195$		$\sigma = 0,0635$	

Besonders bemerkenswert ist dabei, daß diese Abweichungen im Falle der zweiten Ebene nicht rein zufälliger Art sind, sondern daß diese normalerweise ebene Atomgruppierung in signifikanter Weise durchgekrümmt ist. Um diese Tatsache zu verdeutlichen, haben wir das Fluorensystem parallel seiner Symmetrielinie in vier Streifen zerlegt und jeweils den Mittelwert aus den Abständen der drei bzw. vier zugehörigen C - Atome von der Ausgleichsebene berechnet, d.h. also den Abstand des Schwerpunktes jeder der vier Atomgruppen von der Ausgleichsebene bestimmt. Zum Vergleich haben wir dieselbe Rechnung auch für das erste, mit dem Cyclobutanring gekreuzte Fluorensystem durchgeführt. Die Ergebnisse sind:

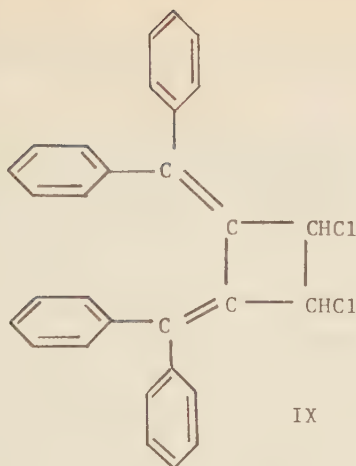
C 28, 29, 30 -0,007 Å; C 16, 17, 18 +0,057 Å;
 C 1, 25, 26, 27 +0,008 Å; C 6, 13, 14, 15 -0,060 Å;
 C 1, 19, 20, 21 -0,002 Å; C 6, 7, 8, 9 -0,029 Å;
 C 22, 23, 24 -0,005 Å; C 10, 11, 12 +0,050 Å;

Man sieht, daß im ersten Fall keine signifikante Abweichung von der idealen ebenen Konformation besteht, während im zweiten Fall eine deutliche Krümmung markiert wird. Diese ist so beschaffen, daß die äußeren Enden des Fluorens zur Seite des Br 2 hin - und von der Seite des Br 1 weggewölbt sind (vgl. Abb. 10; das Fluorensystem C 6, ..., C 18 ist so aus seiner Ideallage herausgedreht, daß von der Seite des Beschauers aus das Br 2 vor und das Br 1 hinter seine Ebene zu liegen kommt).

Fragt man nach den Gründen für die beobachtete Verdrillung dieses an der Doppelbindung hängenden Fluorensystems, so lehrt die Betrachtung des Molekülmodells, daß zumindest die Richtung dieser Verdrillung ganz offensichtlich durch das am Vierring gebundene Br 2 - Atom bestimmt wird. Danach ist es von Interesse, inwieweit dieses Atom auch für deren Ausmaß verantwortlich ist. Der kürzeste Abstand zwischen Br 2 und einem durch Drehung des Fluorensystems beweglichen C - Atom desselben ist nun der Abstand Br 2 - C 12 mit 3,57 Å. Die von PAULING gegebenen v.d. Waals-Radien für Brom bzw. die "halbe Dicke" des Benzolrings sind 1,95 Å bzw. 1,7 Å (s.z.B. (34)), zusammen also 3,65 Å, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert (den direkten Brom-Kohlenstoffabstand zum Vergleich heranzuziehen erscheint hier deshalb angemessen, da das Lot vom Br 2 auf die Ebene des betreffenden Benzolrings diese außerhalb des Ringes trifft; anderenfalls hätte man den Abstand des Bromatoms von der Ebene des Ringes zugrundelegen müssen). Somit läßt sich die Verdrillung der Fluorenylidengruppe sowohl nach Richtung als auch nach Ausmaß allein auf die Wechselwirkung mit dem Br 2 - Atom zurückführen. Der kürzeste Brom-Kohlenstoffabstand auf der anderen Seite der Fluorenylidengruppe ist Br 1 - C 18 mit 5,05 Å. Das in der "auswärts"-Stellung befindliche Br 1 kann also keinerlei dirigierende Wirkung auf diese Gruppe ausüben. Nimmt man jedoch ein Br 1* in der Position an, die in der Richtung C 5 → H 5 liegt mit dem Abstand C 5 - Br 1* = C 5 - Br 1, so ergibt sich als kürzester Abstand dieses Br 1* zu einem Fluorenkohlenstoff der Wert Br 1* - C 18 = 2,82 Å, der wesentlich unterhalb des theoretischen Mindestabstandes liegt. Das Stereoisomere mit der Brommethylengruppe in "einwärts"-Orientierung wür-

de also noch eine beträchtlich stärkere Deformation des Moleküls bedingen. Das dürfte der Grund dafür sein, daß ein solches Isomeres offenbar nicht gebildet wurde (REWICKI (11) schloß das u.a. aus der völligen Einheitlichkeit des von seinem Präparat angefertigten Dünnschichtchromatogramms). Demgegenüber ist der Abstand des H 5 (mit einem v.d. Waals-Radius von 1,2 Å) zur Fluorenylidengruppe angenähert optimal. Möglicherweise ist ein geringer zusätzlicher Platzbedarf der Brommethylengruppe die Ursache für die deutliche Wegbiegung der Fluorenebene, die dann offenbar leichter vor sich geht als eine zusätzliche Torsion der C 3 - C 6 - Doppelbindung.

Die soeben angestellten räumlichen Betrachtungen machen es recht unwahrscheinlich, daß ein symmetrisches Dimeres mit zwei benachbarten Fluorenylidengruppen gebildet werden könnte. Es ist daher wohl die Annahme berechtigt, daß es sich auch bei der von HENNION und FLECK (13) dargestellten und von NAGASE (7) als Dimerisationsprodukt erkannten Chlorverbindung nicht um die symmetrische Form gemäß Formel VII (S. 8) handelt, sondern um das Chlor-Analogon der hier untersuchten Bromverbindung entsprechend der Formel VIII (S. 8). Ergänzend sei noch gezeigt, daß auch die UV-Spektren dieser Verbindungen eine solche Annahme bestätigen. Vergleicht man die Formeln VII und VIII miteinander, so erkennt man, daß sich die Systeme konjugierter Chromophore der linken Molekülhälfte nur dadurch unterscheiden, daß einmal die Brommethylengruppe durch eine Fluorenylidengruppe ersetzt wird, deren größere Resonanzfähigkeit einen deutlich bathochromen Effekt erwarten lassen würde. Das Maximum der langwelligsten Absorptionsbande des UV-Spektrums der Bromverbindung VIII liegt nun nach (12) bei 3800 Å, entsprechend für die von NAGASE untersuchte Chlorverbindung der angeblichen Formel VII nach (7) bei 3750 Å, was im Gegensatz zu den Erwartungen steht. Auch der Vergleich des letztgenannten Wertes mit dem entsprechenden der Verbindung IX weist in die gleiche Richtung. Nach (2) liegt das langwelligste UV-Absorptionsmaximum von IX bei 3720 Å, also nur geringfügig unterhalb dessen der zuvor genannten Chlorverbindung. Beide werden als gelb bezeichnet. Der Übergang von IX zu VII sollte aber mit einem kräftigen batho-



chromen Effekt verbunden sein, da die Querverbindung zwischen den benachbarten Phenylgruppen eine ebene Ausrichtung erzwingt und damit die Resonanzfähigkeit des Systems bedeutend verstärkt (vgl. etwa (35)). Ein gutes Beispiel hierfür gibt der Vergleich zwischen Tetraphenyläthylen und Dibiphenyläthylen, von denen das erste farblos, das zweite dagegen rot gefärbt ist (s.z.B. (36)). Das sollte genügen, um auch von der spektroskopischen Seite her die Aussagen zu bekräftigen, zu denen uns die räumlichen Betrachtungen auf der Grundlage des Ergebnisses unserer Strukturanalyse geführt hatten.

7. Zusammenfassung.

Die untersuchte Verbindung war ein Abkömmling des 1,2-Dimethylencyclobutans, entstanden als Dimerisationsprodukt von 1-Brom-3,3-biphenylallen. Neben einer Erhärtung der durch chemische und spektroskopische Untersuchungen abgeleiteten Struktur interessierte insbesondere die sterische Anordnung des exocyclischen Broms, deren zuverlässige Kenntnis für Betrachtungen über den Reaktionsmechanismus der Dimerisierung benötigt wird.

Es wurden Einkristalle gezüchtet, deren Gitterdaten, Raumgruppe und Reflexintensitäten mit Hilfe von Weissenberg-Aufnahmen und

Vermessung auf einem Automatischen Einkristalldiffraktometer bestimmt wurden.

Die Patterson-Methode lieferte eine eindeutige Lösung für das unabhängige Paar von Gitterkomplexen, das mit Bromatomen besetzt war. Über ihre Koordinaten gelang die Phasenbestimmung für eine Fouriersynthese, die den Rest des Moleküls ergab.

Wegen der Vielzahl von Parametern mußte bei den Verfeinerungsrechnungen nach der Methode der kleinsten Quadrate auf die Anwendung des Vollmatrixverfahrens verzichtet werden. Die stattdessen benutzte Block-Diagonal-Approximation wurde in diesem Zusammenhang unter Zugrundelegung der ziemlich unübersichtlichen Originalliteratur in Theorie und Anwendbarkeit eingehend diskutiert. Der am Ende erhaltene R-Wert betrug 4,1%.

Den Abschluß bildete eine kritische Betrachtung der berechneten Bindungslängen und -winkel, die zu interessanten Aufschlüssen über die im Molekül vorhandenen Spannungen und sterischen Behinderungen führte.

8. Literaturverzeichnis.

- (1) D.R. Taylor; Chem. Rev. 67, 317 (1967)
- (2) T. Nagase; Sci. Papers I.P.C.R. 55, 165 (1961)
- (3) T. Nagase; Sci. Papers I.P.C.R. 55, 172 (1961)
- (4) O.J. Muscio, T.L. Jacobs; Tetrahedron Letters 1969, 2867
- (5) T.L. Jacobs, J.R. Mc Clenon, O.J. Muscio; J. Amer. Chem. Soc. 91, 6038 (1969)
- (6) T.L. Jacobs, O.J. Muscio; Tetrahedron Letters 1970, 4829
- (7) T. Nagase; Bull. Chem. Soc. Japan 34, 139 (1961)
- (8) E.V. Dehmlow; Tetrahedron Letters 1969, 4283
- (9) G.R. Hansen, K.W. Ratts, J.T. Marvel; Chem. Comm. 1970, 918
- (10) R. Maurin, G. Leandri, M. Bertrand; Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 530
- (11) D. Rewicki; unveröffentlicht
- (12) H. Tani, F. Toda; Bull. Chem. Soc. Japan 37, 470 (1964)
- (13) G.F. Hennion, B. Fleck; J. Amer. Chem. Soc. 77, 3253 (1955)
- (14) International Tables For X-Ray Crystallography;
 - a) Vol. I. Symmetry Groups, Birmingham 1952; 2. Aufl. 1965
 - b) Vol. II. Mathematical Tables, Birmingham 1959
 - c) Vol. III. Physical and Chemical Tables, Birmingham 1962
- (15) P. Luger; unveröffentlicht
- (16) W. Dreißig; Strukturbestimmung zweier p-Halogenphenyl-diphenylphosphin-oxide mit einem Automatischen Einkristall-Diffraktometer. (Dissertation 1969)
- (17) G. Ruban; AED 7, ein Programm zur Herstellung eines Eingabelochstreifens;
ALS 1, ein Programm zur Verarbeitung eines Ausgabe-
lochstreifens;
CORRELL, ein Programm zur Korrelation von Mehrfach-
meßwerten;
unveröffentlicht
- (18) X-RAY 67, Program System For X-Ray Crystallography;
Computer Science Center, University of Maryland (1967)
- (19) A.L. Patterson; Z. Krist. 90, 543 (1935)
- (20) D. Harker; J. Chem. Phys. 4, 381 (1936)

- (21) R.A. Sparks in "Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis", Hrsg. R. Pepinsky, J.M. Robertson und J.C. Speakman, Pergamon Press, Oxford 1961, S. 170
- (22) L.I. Hodgson, J.S. Rollett; Acta Cryst. 16, 329 (1963)
- (23) J.S. Rollett in "Crystallographic Computing, Proceedings of the International Summer School 1969", Hrsg. F.R. Ahmed, Munksgaard, Copenhagen 1970, S. 167
- (24) R. Parthasarathy, J.G. Sime, J.C. Speakman; Acta Cryst. B 25, 1201 (1969)
- (25) C.S. Choi, H. Boutin; J. Chem. Phys. 48, 1397 (1968)
- (26) A. Nilsson, R. Liminga, I. Olovsson; Acta Chem. Scand. 22, 719 (1968)
- (27) C. Scherlinger; Acta Cryst. 19, 504 (1965)
- (28) R.F. Stewart, E.R. Davidson, W.T. Simpson; J. Chem. Phys. 42, 3175 (1965)
- (29) "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", Hrsg. L.E. Sutton u.a., Special Publication No. 11, The Chemical Society, London 1958; dazu: Supplement 1956-1959, Special Publication No. 18, The Chemical Society, London 1965
- (30) T.B. Owen, J.L. Hoard; Acta Cryst. 4, 172 (1951)
- (31) J.D. Dunitz, V. Schomaker; J. Chem. Phys. 20, 1703 (1952)
- (32) J. Donohue, G.L. Humphrey, V. Schomaker; J. Amer. Chem. Soc. 67, 332 (1945); Struct. Rep. 10, 242 (1945/46)
- (33) K.B. Wiberg, G.M. Lampman; J. Amer. Chem. Soc. 88, 4429 (1966)
- (34) H.A. Stuart; Molekülstruktur, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1967, S. 95
- (35) M. Pestemer, D. Brück in "Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)", 4. Aufl., Hrsg. E. Müller, Bd. III, Tl. 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955, S. 719 ff.
- (36) P. Karrer; Lehrbuch der Organischen Chemie, 13. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959, S. 436

ANHANG

Tabelle 9: Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren
(Die Zahlenwerte entsprechen $10 \cdot F_o$ bzw.
 $10 \cdot F_c$; * = unbeobachteter Reflex;
E = Extinktionsreflex)

0, K ₀ 0	4 863 820	4 360 351	1, K ₀ -7	14 743 744
4 260 -194	5 147 -350	5 775 272	15 255 271	
6 1863 -1877	7 746 -711	7 461 -458	16 124 -147	
8 540 -544	8 317 918	8 110 116	17 343 -141	
10 1972 -1942	9 134 126	9 370 -10	18 370 -13	
12 177 -217	10 250 266	10 67 -37	19 167 144	
14 1112 1086	11 365 370	11 218 -207	20 310 -314	
16 150 56	12 274 246	12 50 -21	21 42 73	
18 945 955	13 348 348	13 160 -177	22 210 -276	
20 407 -619	14 127 -115	14 131 131	23 82 -63	
22 286 307	15 85 70	15 327 -327		
24 362 -359	16 911 -909	16 186 -186	1, K ₀ -3	
26 133 -133	17 183 172	17 52 -28	1 270 -266	
	18 146 -142	18 195 196	2 1018 905	
	19 92 -85	19 360 20	3 140 148	
0, K ₀ 1	20 318 -326		4 212 227	
0 257 -222	21 173 -176	0, K ₀ 7	5 566 -514	
1 557 -553	22 410 451	0 457 467	6 735 274	
2 927 -906	23 235 -244	1 359 -349	7 698 688	
3 538 -527	24 330 12	2 301 -275	8 181 -195	
4 449 443		3 226 -228	9 307 -306	
5 75 43	0, K ₀ 6	4 386 381	10 65 -38	
6 138 -107	0 1213 1233	5 231 -215	11 887 977	
7 38 -13	1 207 207	6 388 -347	12 974 -901	
8 1139 1132	2 279 -290	7 231 -222	13 595 -584	
9 89 -68	3 425 427	8 61 38	14 357 -348	
10 1018 1001	4 565 571	9 45 30	15 166 147	
11 119 109	5 412 425	10 300 15	16 141 -150	
12 60 47	6 587 -577	11 287 294	17 317 -324	
13 214 209	7 158 155	12 84 -90	18 448 459	
14 177 -174	8 79 -72	13 252 243	19 218 -206	
15 35 19	9 81 81	14 184 181	20 386 388	
16 1153 -1155	10 204 -209	15 370 -8	21 117 112	
17 149 143	11 389 -384	16 197 -204	22 270 277	
18 257 -246	12 476 -457		23 338 35	
19 238 -236	13 336 -345	0, K ₀ 8	24 164 160	
20 358 -379	14 367 355	0 118 111		
21 96 62	15 376 -368	1 119 127	1, K ₀ -2	
22 501 505	16 166 -159	2 200 -188	1 1441 1434	
23 45 -38	17 112 -115	3 157 146	2 373 -174	
24 125 127	18 277 469	4 159 151	3 47 10	
25 36 -45	19 262 264	5 207 200	4 2220 -2119	
26 514 540	20 134 -127	6 85 -89	5 1805 -1811	
0, K ₀ 2	21 303 300	7 42 21	6 719 -695	
0 2424E 2843	22 276 286	8 82 64	7 700 688	
1 195 -174	23 194 208	9 91 87	8 399 -427	
2 267 254		10 70 72	9 1252 -1274	
3 750 751	0, K ₀ 5	11 242 -253	10 1063 1055	
4 915 937	0 805 783	12 350 9	11 387 373	
5 503 498	1 90 -81		12 154 164	
6 1103 -1124	2 861 -852	0, K ₀ 9	13 245 -252	
7 416 399	3 541 -547	0 256 252	14 796 809	
8 638 -633	4 507 503	1 63 -70	15 838 827	
9 387 -360	5 552 -541	2 153 -151	16 172 -186	
10 852 -849	6 320 -328	3 45 -31	17 177 -166	
11 362 -351	7 432 -427		18 350 -320	
12 648 -631	8 246 224	1, K ₀ -9	19 86 74	
13 280 -284	9 124 128	18 265 264	20 276 -287	
14 796 766	10 193 173	19 50 -25	21 184 186	
15 230 -224	11 359 354	20 183 170	22 265 -267	
16 97 -93	12 193 178	21 123 139	23 180 -171	
17 67 68	13 444 430	3 220 213	24 160 -164	
18 800 808	14 46 31		25 38 -36	
19 137 134	15 410 27	1, K ₀ -8		
20 97 -98	16 577 -579	1 253 -245	1, K ₀ -1	
21 156 155	17 176 177	2 682 -673	1 411 383	
22 250 255	18 275 274	3 549 524	2 326 321	
23 274 283	19 144 -134	4 1094 -1092	3 711 -661	
24 377 -378	20 347 -360	5 474 -459	4 1399 -1381	
25 59 49	21 297 -297	6 282 -283	5 1084 -1082	
		7 610 596	6 478 469	
0, K ₀ 3	0, K ₀ 6	8 269 -284	7 1174 1180	
0 298 291	0 636 638	9 799 -770	8 51 -64	
1 385 -361	1 270 -206	10 500 494	9 177 117	
2 1501 -1545	2 314 -315	11 640 620	10 130 126	
3 184 -399	3 280 283	12 360 -25		
		13 416 -419		

2, K ₁ -2		2, K ₁ 1		20 226 -220		2, K ₁ 7		7 317 316	
9	340 311	0	2070E-2364	21	443 453	0	358 -26	8	151 -158
10	296 276	1	57 -24	22	193 202	1	293 -286	9	301 392
11	538 544	2	277 214	23	213 -214	2	187 -189	10	537 518
12	316 -299	3	2552E 2980	24	308 31	3	96 05	11	176 181
13	934 942	4	262 254	2, K ₁ 4		4	82 99	12	242 -243
14	605 596	5	237 -277	0	857 877	5	302 -286	13	36 44
15	251 245	6	104 -105	1	919 -921	6	82 -74	14	122 101
16	51 -36	7	1052 1039	2	50 -33	7	63 -23	15	271 -289
17	217 214	8	454 451	3	427 458	8	113 132	16	170 -159
18	292 278	9	81 50	4	331 315	9	51 -27	17	246 -247
19	743 -731	10	938 894	5	692 -685	10	149 153	18	43 27
20	329 -330	11	621 -605	6	398 -419	11	52 55	19	244 -246
21	122 -105	12	75 63	7	485 468	12	71 67	3, K ₁ -5	
22	110 99	13	737 -705	8	259 -270	13	220 217	1	246 262
23	526 -546	14	80 -86	9	243 -231	14	36* -10	2	469 459
24	209 -203	15	620 -614	10	357 -361	15	70 -66	3	571 540
25	93 105	16	494 -490	11	80 -67	2, K ₁ 8		4	130 -130
2, K ₁ -1		17	401 404	12	156 -142	0	119 112	5	448 -423
0	960 951	18	288 -288	13	347 344	1	114 -95	6	569 573
1	151 -157	19	34* 22	14	249 243	2	47 -28	7	149 -156
2	1472 -1499	20	111 -115	15	200 -199	3	303 303	8	199 -205
3	1854 1912	21	522 528	16	38* -10	4	124 112	9	402 -403
4	364 349	22	188 190	17	199 202	5	107 -112	10	815 810
5	133 140	23	109 -115	18	504 517	6	94 -94	11	116 -114
6	159 -148	24	39 25	19	248 -245	7	150 147	12	780 -794
7	1581 1587	25	182 189	20	75 68	8	57 -59	13	369 -377
8	511 490	2, K ₁ 2		21	210 211	9	46 -64	14	100 -102
9	187 -186	0	2361E 2670	22	43 42	10	121 -129	15	490 491
10	67 -35	1	1586 -1631	23	140 -149	3, K ₁ -9		16	274 -286
11	869 -848	2	981 -972	2, K ₁ 5		1	167 167	17	378 373
12	530 484	3	655 -619	0	28* 24	2	35 30	18	189 191
13	572 -549	4	438 429	1	768 -768	3, K ₁ -8		19	105 101
14	90 86	5	658 -648	2	625 -629	1	264 -258	20	82 81
15	804 -799	6	614 -614	3	315 315	2	46 -52	21	68 78
16	482 -478	7	226 221	4	162 162	3	42 22	3, K ₁ -4	
17	300 295	8	139 -169	5	250 -272	4	69 -66	1	558 -54P
18	50 29	9	83 76	6	45 35	5	46 47	2	53 -48
19	33* 27	10	777 -778	7	54 57	6	362 368	3	396 -395
20	133 -136	11	371 353	8	540 538	7	46 38	4	1139 -1122
21	680 689	12	123 -119	9	114 -111	8	153 -156	5	353 327
22	277 285	13	775 748	10	233 225	9	192 202	6	297 289
23	110 113	14	420 416	11	109 104	10	163 166	7	640 633
24	106 -109	15	417 -404	12	294 285	11	165 170	8	258 -273
25	200 211	16	208 210	13	293 281	12	211 -208	9	624 631
2, K ₁ 0		17	170 161	14	236 -237	3, K ₁ -7		10	911 910
0	1450 1552	18	573 582	15	314 -303	1	279 281	11	154 157
1	1659 -1716	19	289 -291	16	342 -341	2	243 244	12	140 -142
2	705 -649	20	45 28	17	324 317	3	201 199	13	213 -205
3	60 35	21	134 138	18	68 -45	4	244 -239	14	599 617
4	340 309	22	57 56	19	290 -297	5	147 -145	15	460 -464
5	1551 -1496	23	328 -347	20	224 -223	6	364 347	16	356 -360
6	483 -464	24	343 -353	21	142 154	7	182 -179	17	204 -196
7	83 -82	25	61 58	2, K ₁ 6		8	195 -191	18	54 69
8	517 -498	2, K ₁ 3		0	343 343	9	421 -425	19	214 -210
9	30 -20	0	751 -755	1	584 -583	10	299 304	20	263 -263
10	554 -530	1	408 -420	2	123 122	11	123 -128	21	88 82
11	673 628	2	906 -927	3	485 487	12	329 -334	22	279 -272
12	28 -28	3	729 748	4	150 141	13	135 139	23	114 115
13	971 963	4	230 231	5	67 -78	14	135 134	3, K ₁ -3	
14	706 674	5	243 -240	6	271 -267	15	91 91	1	704 687
15	88 -76	6	535 526	7	196 190	16	128 -129	2	859 852
16	71 -52	7	649 639	8	178 -179	3, K ₁ -6		3	186 186
17	515 514	8	718 715	9	250 -258	1	474 -467	4	180 180
18	642 643	9	142 117	10	151 -156	2	32* -14	5	467 -464
19	802 -819	11	325 -315	11	212 -210	3	148 -150	6	1310 1326
20	65 -52	10	540 534	12	76 -57	4	227 -216	7	276 -271
21	38 34	12	180 179	13	135 136	5	187 177	8	33 -52
22	34* 0	13	43 -40	14	73 68	6	187 193	9	145 -159
23	550 -571	14	372 -364	15	89 -55	3, K ₁ -2		10	511 519
24	381 -380	15	494 -482	16	101 95	1	474 -467	11	468 -470
25	90 83	16	536 -542	17	172 178	2	32* -14	12	1235 -1240
26	245 -250	17	222 220	18	196 190	3	148 -150	13	39 33
		18	88 -93			4	227 -216	14	65 82
		19	161 -153			5	187 177		

4, K ₁ -3		8 176 155	3 1195 1240	8 249 -247	10 52 9
14 110 106	9 154 -136	4 975 -853	9 38* -16	11 38 -27	
15 309 -317	10 526 496	5 419 -412	10 105 -94	12 417 -446	
16 243 244	11 280 277	6 116 100	11 66 68	13 36* -16	
17 609 619	12 289 -247	7 885 879	12 38* 28	14 126 -126	
18 299 307	13 774 751	8 34 -13	13 96 98	15 264 -274	
19 191 -207	14 157 -146	9 114 -120	14 53 7	16 33* 19	
20 319 333	15 176 158	10 150 142	15 58 -37	17 46 -17	
21 351 346	16 44 47	11 432 -426	16 158 154	18 63 63	
22 156 -152	17 284 269	12 187 168	17 98 84		
23 93 -100	18 388* -397	13 360 -350			
	19 632 -638	14 139 -143			
	20 140 137	15 258 -246			
4, K ₁ -2		21 34* -10	16 102 86	4, K ₁ 7	1 330 339
	22 82 -75	17 157 156	0 102 -99	1 80 -75	2 31* -29
0 1255 -1273	23 469 -483	18 371 -364	2 95 100	4 683 -692	3 137 119
1 998 -1017	24 152 155	19 60 -54	3 192 196	5 52 53	4 681 -692
2 322 302	25 73 80	20 76 76	4 143 -148	6 155 147	5 52 53
3 296 -256		21 465 481	5 156 -150	7 606 -619	6 155 147
4 505 -494	4, K ₁ 1	22 80 -78	6 48 49	8 380 -394	7 606 -619
5 1216 -1231		23 74 -82	7 125 126	9 35* -33	8 380 -394
6 581 574	0 159 -109		8 139 137	10 336 350	9 35* -33
7 267 241	1 70 21	4, K ₁ 4	9 61 42	11 440 -460	10 336 350
8 431 430	2 717 692		10 62 56	12 122 -125	11 440 -460
9 36 -38	3 1119 1136	0 55 -61	11 36* -17	13 316 326	12 122 -125
10 426 441	4 364 -345	1 973 -967	12 52 26	14 354 373	13 316 326
11 287 298	5 238 241	2 175 193	13 34* 21	15 73 79	14 354 373
12 34 -7	6 35 4	3 63 -41		16 77 85	15 73 79
13 794 800	7 1005 965	4 56 -59	4, K ₁ 8	17 374 375	16 77 85
14 152 -134	8 179 -174	5 249 -249		18 33* 40	17 374 375
15 216 -231	9 314 -293	6 76 -47	0 153 144	19 32* 18	18 33* 40
16 241 -228	10 307 -276	7 181 172	1 199 -202	20 131 -130	19 32* 18
17 176 179	11 840 -811	8 194 -181	2 208 218		20 131 -130
18 606 -626	12 34 -10	9 158 -146	3 191 183	5, K ₁ -4	
19 444 -456	13 328 -316	10 94 -83	4 135 -139		
20 61 53	14 161 -161	11 173 186	5 130 -138	1 637 -644	
21 77 72	15 566 -547	12 135 144	6 53 -43	2 129 128	
22 53 12	16 478 460	13 538 532	7 152 156	3 622 -630	
23 407 -423	17 211 210	14 115 -112		4 140 -137	
24 220 221	18 261 -260	15 148 -161	5, K ₁ -8	5 757 734	
	19 307 317	16 156 142		6 272 286	
4, K ₁ -1		20 272 270	1 182 -189	7 112 -97	
	21 563 561	17 155 155	2 192 200	8 174 -179	
0 73 -90	22 81 -89	18 74 -70	3 35* 8	9 978 1008	
1 526 -527	23 60 -67	19 341 -351	4 136 132	10 103 96	
2 840 832	24 31* -6	20 206 202	5 202 208	11 166 -168	
3 1519 1542		21 33 14	6 184 195	12 276 -280	
4 139 -130	4, K ₁ 2	4, K ₁ 5	7 87 -100	13 582 606	
5 79 -85			8 141 -147	14 37* 40	
6 242 216	0 112 83	0 506 -532	9 242 255	15 700 -733	
7 310 330	1 1024 -1028	1 256 -259	10 49 43	16 171 -182	
8 536 -524	2 160 -111	2 260 269		17 174 -183	
9 269 -260	3 138 -125	3 499 516	5, K ₁ -7	18 137 142	
10 681 -653	4 373 -365	4 257 -271		19 316 -329	
11 563 -572	5 387 -422	5 33* -10	1 221 231	20 178 173	
12 142 -152	6 285 275	6 319 322	2 83 -85	21 39 38	
13 406 -395	7 293 273	7 191 184	3 157 -162	22 29* -6	
14 141 -131	8 46 -13	8 55 -48	4 340 -357		
15 559 -548	9 289 -257	9 70 -64	5 79 79	5, K ₁ -3	
16 517 512	10 70 74	10 141 137	6 102 -106		
17 612 613	11 152 158	11 78 -78	7 108 -109	1 502 515	
18 242 237	12 179 176	12 167 154	8 285 -294	2 129 124	
19 48 21	13 891 874	13 78 -69	9 36* 18	3 185 167	
20 382 392	14 141 -142	14 316 -324	10 281 291	4 307 -324	
21 513 514	15 133 -136	15 195 -188	11 325 -348	5 110 116	
22 246 -254	16 36* -16	16 60 55	12 34* -5	6 36 49	
23 50 -29	17 253 244	17 173 165	13 144 154	7 725 -748	
24 115 -117	18 36* -31	18 275 -275	14 175 175	8 295 -316	
25 123 115	19 471 -476	19 145 -142		9 186 -180	
	20 67 69		5, K ₁ -6	10 392 405	
4, K ₁ 0		21 43 16		11 745 -757	
	22 70 -53	4, K ₁ 6	1 463 -465	12 301 -321	
0 1530 -1527	23 458 -467	0 35* -65	2 142 146	13 788 283	
1 1657 -1650	24 74 84	1 194 -203	3 135 -133	14 235 230	
2 559 511		2 412 421	4 172 179	15 248 242	
3 156 129	4, K ₁ 3	3 333 326	5 375 379	16 122 122	
4 438 -412		4 135 -153	6 318 341	17 542 549	
5 1075 -1018	0 397 -416	5 418 -423	7 94 -105	18 148 -141	
6 580 543	1 349 -356	6 59 -46	8 141 -149	19 197 204	
7 99 83	2 817 812	7 167 163	9 628 643		

6,K,-1			6,K,2			4 520 -531			17 249 -246			4 398 396		
1	307	-273	0	1086	-1095	5	205	-198	11	258	-263	5	446	440
2	1076	1073	1	486	-460	6	248	250	12	218	-230	6	201	188
3	94	-95	2	359	365	7	244	241	13	172	173	7	140	-134
4	736	-689	3	44	-36	8	59	31	14	285	-290	8	317	322
5	56	-67	4	453	-450	9	81	95	15	117	-120	9	952	854
6	223	-194	5	293	-277	10	40	40				10	194	-189
7	112	-274	6	503	494	11	40*	-22	7,K,-5			11	416	-435
8	738	-716	7	95	-103	12	40*	15				12	55	65
9	286	273	8	49	-41	13	247	-264	1	232	218	13	304	298
10	442	-436	9	50	-42	14	95	-94	2	326	-319	14	565	-565
11	162	138	10	402	374	15	38*	52	3	297	-306	15	274	-264
12	50	-23	11	107	122	16	275	290	4	333	-329	16	186	-190
13	238	-233	12	308	283	17	161	-157	5	177	174	17	77	69
14	170	174	13	76	51	6,K,6			6	281	-277	18	141	147
15	77	-85	14	194	-207	0	347	-367	7	161	-162	19	232	-236
16	885	872	15	115	99	1	84	-70	8	38*	-17	20	126	132
17	244	234	16	134	-131	2	197	190	9	212	223	21	95	-96
18	125	-136	17	116	119	3	271	-290	10	49	63	22	171	184
19	36*	-21	18	474	-465	4	38*	-18	11	360	-370	7,K,-1		
20	224	214	19	65	-76	5	147	-147	12	434	436			
21	64	-52	20	164	165	6	39*	21	13	370	385			
22	257	-259	21	34*	-6	7	71	67	14	165	167	1	417	420
23	76	59	22	75	-54	8	121	-99	15	135	-145	2	445	-443
6,K,0			6,K,3			9	70	96	16	147	137	3	107	-121
0	1366	-1401	0	648	-654	10	44	33	17	43	50	4	291	-263
1	240	-235	1	187	195	11	38*	22	18	153	-145	5	110	73
2	485	448	2	639	663	12	73	48	7,K,-4			6	245	-255
3	796	-719	3	119	107	13	99	108	1	33*	27	7	466	-477
4	690	-644	4	545	-533	14	64	-70	2	172	183	8	229	232
5	55	-68	5	60	60	6,K,7			3	371	-374	9	68	66
6	678	648	6	214	190	0	308	-312	4	697	678	10	120	-116
7	272	235	7	34*	-30	1	40	22	5	433	441	11	706	-696
8	397	374	8	196	-208	2	150	144	6	40	-19	12	274	263
9	34*	-32	9	36*	-8	3	37*	-68	7	237	-243	13	275	280
10	500	470	10	54	-47	4	138	-138	8	381	377	14	125	111
11	94	-72	11	38*	-26	5	37*	52	9	376	384	15	195	200
12	61	-62	12	147	152	6	158	161	10	384	-373	16	204	189
13	232	219	13	309	-307	7	55	63	11	232	-250	17	328	328
14	329	-343	14	100	-97	8	123	-131	12	124	-122	18	244	-236
15	89	-85	15	116	-110	9	35*	13	13	236	249	19	127	127
16	64	34	16	470	472	7,K,-8			14	502	-515	20	63	67
17	202	-219	17	38*	-19	16	144	158	15	243	-251	21	54	38
18	650	-637	18	295	-296	17	55	22	16	144	158	22	91	-96
19	148	156	19	268	285	18	70	22	17	55	22	7,K,0		
20	163	159	20	275	267	19	62	-45	18	70	22	1	308	-305
21	113	126	21	117	109	2	92	92	19	62	-45	2	157	-140
22	72	-59	6,K,4			3	61	42	20	219	715	3	448	-439
23	51	-62	0	629	-653	4	189	194	7,K,-3			4	498	471
6,K,1			1	40	-10	5	105	119	1	324	319	5	325	331
0	70	60	2	280	291	7,K,-7			6	46	-44	6	46	-44
1	197	204	3	318	-333	1	72	-54	2	544	-527	7	263	-252
2	842	841	4	169	-182	2	180	-181	3	135	-145	8	456	442
3	161	-113	5	66	-47	3	150	-160	4	440	-450	9	934	903
4	665	-645	6	136	139	4	155	-152	5	61	64	10	183	-182
5	251	230	7	290	-282	5	246	249	6	448	-436	11	173	-174
6	30*	-4	8	161	-146	6	176	-160	7	306	-322	12	37*	55
7	170	144	9	67	55	7	114	-102	8	61	39	13	435	424
8	403	-384	10	318	312	8	58	50	9	59	72	14	468	-467
9	108	-108	11	199	204	9	183	186	10	213	230	15	260	-249
10	420	-396	12	114	99	10	35*	21	11	438	-450	16	44	43
11	299	-297	13	139	143	11	101	-96	12	499	492	17	164	-154
12	146	155	14	209	-215	12	269	266	13	224	228	18	37*	-11
13	105	-101	15	89	-92	7,K,-6			14	50	-15	19	299	-297
14	50	3	16	164	163	1	44	29	15	191	195	20	51	48
15	139	-133	17	131	119	2	384	383	16	337	338	21	76	-79
16	609	590	18	184	-188	3	44	67	17	143	146	22	70	76
17	65	56	19	34*	44	4	387	382	18	203	-203	7,K,1		
18	71	-73	6,K,5			5	215	223	19	34*	-26	1	350	356
19	211	216	0	426	-435	6	128	120	20	195	-187	2	91	-77
20	234	230	1	81	83	7	389	-411	21	41	-27	3	219	-220
21	93	72	2	390	395	8	200	207	7,K,-2			4	174	170
22	256	-265	3	77	-99	9	227	225	1	225	-229	5	494	468
23	96	76				10	207	207	2	169	-152	6	102	-99
						11	225	225	3	529	-516	7	794	-783

7, K, 1	14	71	54	8, K, -5	13	515	-515	19	88	71
8 337 320	15	268	-282	0 61 -76	14	237	-246	20	114	94
9 66 -52	16	57 -53		1 184 185	15	38*	40			
10 310 -300	17	193 205		2 97 -90	16	184	205			
11 529 -518	18	161 -172		3 391 -390	17	219 -224				
12 267 258				4 124 -123	18	243 -248				
13 534 541	7, K, 5			5 299 -316	19	285 293		0	754	-793
14 239 -236	1 45 -37			6 168 177	20	91 101		1	231	235
15 93 -100	2 122 -132			7 132 -135				2	56	53
16 57 16	3 110 132			8 203 200	8, K, -1			3	197	-195
17 395 392	4 217 236			9 157 171	0 147 127			4	35*	-13
18 63 32	5 286 286			10 79 -80	1 87 90			5	467	479
19 58 57	6 45 -26			11 171 169	2 459 462			6	441	448
20 122 125	7 483 -514			12 134 158	3 764 -760			7	156	-147
21 93 89	8 273 286			13 174 174	4 118 -107			8	138	138
22 31* -31	9 199 196			14 119 -125	5 230 186			9	39*	-34
	10 187 -197			15 140 154	6 75 27			10	201	199
7, K, 2	11 252 -238			16 33* 43	7 295 -284			11	59	56
1 442 -446	12 61 64				8 329 -319			12	169	-186
2 134 -142	13 126 120			8, K, -4	9 248 250			13	185	-201
3 219 -218	14 183 -195			0 231 -256	10 288 -295			14	308	-321
4 331 319	15 75 -70			1 308 311	11 345 345			15	97	96
5 214 224				2 211 229	12 123 -106			16	39*	-4
6 196 -196	7, K, 6			3 159 -167	13 171 161			17	121	-113
7 35* -29	1 43 -73			4 238 -262	14 142 140			18	117	-102
8 178 188	2 91 -97			5 700 709	15 62 51			19	213	225
9 614 603	3 92 -99			6 306 320	16 223 227					
10 40 39	4 140 -157			7 110 -101	17 142 -151			0	254	-249
11 78 66	5 165 167			8 38* 11	18 36* 22			1	384	407
12 374 338	6 61 -56			9 147 113	19 34* 0			2	314	311
13 225 203	7 68 -31			10 208 -225	20 79 76			3	518	-549
14 423 -433	8 190 227			11 72 -37	21 304 -302			4	37*	39
15 256 -262	9 103 83			12 39* 19				5	482	509
16 92 70	10 87 -87			13 421 -429	8, K, 0			6	61	50
17 94 -90	11 56 -45			14 130 -135	0 610 -626			7	67	-66
18 38 -32	12 134 147			15 111 -114	1 694 684			8	84	-85
19 151 -155				16 185 200	2 167 159			9	40*	-14
20 44 -8	7, K, 7			17 103 -102	3 133 -69			10	146	-136
21 138 -140	1 69 61			18 32* -40	4 47 -19			11	55	-30
7, K, 3	2 35* 14			8, K, -3	5 499 493			12	208	-202
1 156 158	3 35* -8			0 243 -262	6 316 309			13	41*	-11
2 33* -25	4 149 170			1 106 113	7 49 52			14	160	-162
3 43 13	5 120 125			2 313 313	8 71 -47			15	154	151
4 218 232	6 102 -131			3 653 -644	9 39* 59			16	230	243
5 127 120				4 335 -338	10 39* 12			17	201	-207
6 150 -155	8, K, -7			5 110 -124	11 145 -141			18	53	45
7 444 -446	0 179 -205			6 271 288	12 250 248					
8 361 378	1 134 123			7 354 -360	13 302 -306			8, K, 4		
9 263 252	2 36* -18			8 51 53	14 172 -173			0	412	-420
10 63 -66	3 269 -258			9 776 284	15 38* -20			1	98	101
11 529 -519	4 95 -95			10 89 -99	16 190 -191			2	38*	14
12 79 85	5 36* 16			11 287 -286	17 243 -237			3	316	-337
13 150 143	6 137 146			12 219 -239	18 205 -197			4	121	160
14 339 -354	7 193 -194			13 227 215	19 414 434			5	89	99
15 96 116	8 108 97			14 59 53	20 156 165			6	136	120
16 52 -34	9 109 102			15 257 250	21 53 -46			7	66	-58
17 223 220				16 191 207	8, K, 1			8	74	-31
18 96 105	8, K, -6			17 155 -169	0 336 344			9	41*	52
19 80 74	0 38* -1			18 99 -108	1 153 175			10	122	113
20 32* 13	1 366 376			19 36 -38	2 347 351			11	41*	18
7, K, 4	2 268 286			8, K, -2	3 350 -362			12	48	-24
1 339 -362	3 38* -38			0 142 -154	4 157 -151			13	41	-29
2 267 -282	4 129 -147			1 620 626	5 213 208			14	84	-94
3 234 -232	5 304 303			2 32* 13	6 74 78			15	119	119
4 157 -138	6 63 54			3 713 -205	7 353 -341			16	87	-129
5 340 341	7 38* -35			4 63 -74	8 190 -176					
6 38* -40	8 200 -204			5 672 676	9 316 307			0	110	-108
7 56 71	9 68 75			6 166 169	10 385 -386			1	192	213
8 247 264	10 139 -142			7 111 115	11 397 404			2	175	172
9 513 522	11 162 -164			8 116 116	12 160 -151			3	206	-223
10 40* -21	12 43 24			9 119 115	13 157 -171			4	38*	-3
11 170 -176	13 232 -237			10 107 -120	14 47 -46			5	167	177
12 175 180	14 52 -15			11 179 -179	15 38* -21			6	61	59
13 41* 17				12 142 146	16 344 350			7	50	22
					17 81 -78			8	91	-103
					18 36* 19			9	39*	14

10, K, 1	4 48 17	12 162 192	6 61 -56	1 105 -119
3 441 -421	5 152 160	13 176 -124	12, K, -4	2 167 -156
4 174 175	6 65 -97	14 103 97	3 66 64	4 109 99
5 362 349	11, K, -5	15 118 126	0 403 427	5 57 -96
6 45* -3	1 267 -262	11, K, 0	1 80 115	6 102 -95
7 226 -210	2 40* 43	1 44* 17	2 41* -1	7 55 -11
8 46* 51	3 51 -7	2 45* -57	3 41* -6	8 132 116
9 156 -168	4 146 151	3 104 111	4 110 96	9 43* -41
10 60 38	5 40* 34	4 283 306	5 139 -142	10 81 104
11 78 93	6 46 -24	5 78 -80	6 233 -241	12, K, 2
12 82 -86	7 252 259	6 85 96	7 39* -22	0 353 365
13 130 130	8 98 111	7 95 103	12, K, -3	1 73 78
14 72 74	11, K, -4	8 129 121	0 359 370	2 170 -165
15 186 187	1 42* 0	9 318 -325	1 43* 16	3 44* -23
16 38* 13	2 123 106	10 227 -252	2 235 -252	4 103 95
10, K, 2	3 179 164	11 89 118	3 56 31	5 44* -40
0 175 -178	4 53 78	12 41* 31	4 86 78	6 97 -110
1 334 327	5 141 -136	13 87 -73	5 42* 1	7 44* 32
2 186 -180	6 130 -155	14 55 -51	6 63 -64	8 75 61
3 146 -143	7 50 60	15 105 112	7 117 123	12, K, 3
4 192 212	8 53 91	11, K, 1	8 164 188	0 112 127
5 362 352	9 266 -259	1 87 -107	9 84 -79	1 74 -95
6 51 -40	10 40* -1	2 130 -140	10 38* -44	2 179 -175
7 47 -12	11 46 18	3 77 43	12, K, -2	3 41* 0
8 54 -8	11, K, -3	4 81 76	0 331 349	4 115 114
9 45* -8	1 169 -157	5 51 -47	1 112 -95	13, K, -3
10 45* 54	2 143 132	6 45* -26	2 46 62	1 40* -15
11 45* -36	3 62 -37	7 291 305	3 44* 0	2 57 28
12 95 101	4 153 156	8 46* -12	4 62 80	3 43* -41
13 172 -175	5 44* -55	9 223 -278	5 61 38	13, K, -2
14 72 99	6 77 -59	10 66 63	6 79 -104	1 54 54
15 58 19	7 185 199	11 99 117	7 43* 6	2 42* -13
10, K, 3	8 43* 45	12 142 163	8 161 -185	3 59 39
0 135 138	9 43* -1	13 127 -135	9 106 -118	4 41* -13
1 118 106	10 107 -112	14 38* -43	10 141 -127	5 119 -129
2 218 -226	11 208 205	11, K, 2	11 55 43	6 41* -11
3 353 -346	12 136 135	1 93 -91	12, K, -1	13, K, -1
4 168 172	13 57 -53	2 48 58	0 193 207	1 82 -75
5 94 89	11, K, -2	3 96 105	1 74 -96	2 81 98
6 46* -81	1 318 325	4 154 176	2 270 -281	3 75 87
7 124 -113	2 89 88	5 91 -83	3 48* -1	4 53 -40
8 143 154	3 100 -111	6 46* 22	4 102 120	5 95 -112
9 46* 39	4 248 264	7 135 125	5 46* 34	6 90 85
10 54 -82	5 211 -228	8 92 57	6 52 75	13, K, 0
11 106 89	6 92 -108	9 45* 0	7 44* 41	1 85 91
12 100 -109	7 126 138	10 162 -172	8 142 158	2 43* -41
13 70 93	8 234 254	11 60 36	9 91 -100	4 55 -24
14 50 58	9 366 -381	12 54 25	10 87 -94	5 80 -76
10, K, 4	10 249 -272	11, K, 3	11 38* -23	6 43* -4
0 96 94	11 44 44	1 96 88	12, K, 0	13, K, 1
1 88 72	12 94 103	2 43* -21	0 300 307	1 70 -88
2 186 -206	13 49 -11	3 43* -27	1 162 173	2 44* 43
3 43* 25	14 55 -62	4 44* -22	2 123 -127	3 51 61
4 55 61	11, K, -1	5 128 -117	3 53 4	4 103 -175
5 116 103	1 84 -102	6 112 -100	4 192 206	
6 43* -14	2 125 -140	7 96 119	5 135 143	
7 71 -65	3 61 72	8 94 80	6 136 -111	
8 72 70	4 123 122	9 187 -206	7 94 -88	
9 43* -4	5 155 -169	10 43* -13	8 44* -20	
10 65 73	6 150 151	11, K, 4	9 67 -86	
11 66 35	7 271 295	1 40 -2	10 133 -128	
10, K, 5	8 45* -58	2 73 -67	11 39* 13	
0 142 154	9 200 -211	3 70 76	17, K, 1	
1 170 161	10 129 -148	4 89 100	0 108 96	
2 41 22	11 209 219	5 137 -147		
3 191 -181				

Tabelle 10: Atomparameter

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen an, bezogen auf die letzte Stelle des Parameterwertes.

Atom	x	y	z	B ₁₁ oder B	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Br 1	0.07861 (6)	0.05909 (2)	0.46181 (7)	8.50 (4)	2.25 (2)	5.59 (3)	-0.18 (2)	2.77 (3)	0.22 (2)
Br 2	0.08375 (5)	0.27434 (2)	0.00286 (6)	5.39 (3)	3.78 (2)	3.98 (2)	-0.43 (2)	0.47 (2)	1.00 (2)
C 1	0.1152 (3)	0.1633 (2)	0.1870 (5)	2.4 (2)	2.0 (2)	2.8 (2)	-0.2 (1)	0.4 (1)	-0.2 (1)
C 2	0.0804 (3)	0.1733 (2)	0.3616 (5)	3.1 (2)	2.2 (2)	2.9 (2)	-0.1 (1)	0.6 (1)	-0.4 (1)
C 3	0.0902 (3)	0.2356 (2)	0.3481 (5)	2.9 (2)	2.2 (2)	2.9 (2)	-0.1 (1)	0.5 (1)	-0.0 (1)
C 4	0.1460 (3)	0.2291 (2)	0.1901 (5)	3.0 (2)	2.2 (2)	3.2 (2)	-0.2 (1)	0.4 (1)	0.2 (1)
C 5	0.0667 (4)	0.1386 (2)	0.4856 (5)	5.0 (2)	2.0 (2)	3.5 (2)	-0.0 (2)	1.4 (2)	-0.4 (1)
C 6	0.0613 (3)	0.2811 (2)	0.4363 (5)	2.9 (2)	2.1 (2)	3.2 (2)	0.1 (1)	0.0 (1)	-0.0 (1)
C 7	0.1072 (4)	0.3398 (2)	0.4297 (5)	3.8 (2)	1.8 (2)	4.0 (2)	0.2 (1)	-0.7 (2)	-0.0 (1)
C 8	0.0544 (4)	0.3738 (2)	0.5430 (5)	4.4 (2)	2.5 (2)	3.7 (2)	0.8 (2)	-1.4 (2)	-0.6 (2)
C 9	0.0873 (5)	0.4309 (2)	0.5638 (7)	7.0 (3)	2.4 (2)	5.6 (3)	1.0 (2)	-2.4 (2)	-1.3 (2)
C 10	0.1681 (5)	0.4531 (2)	0.4727 (8)	6.6 (3)	2.1 (2)	8.0 (3)	-0.5 (2)	-3.0 (3)	-0.1 (2)
C 11	0.2211 (4)	0.4193 (2)	0.3670 (7)	4.0 (2)	3.5 (2)	7.2 (3)	-1.2 (2)	-0.9 (2)	1.0 (2)
C 12	0.1911 (4)	0.3619 (2)	0.3431 (6)	3.7 (2)	2.6 (2)	5.7 (3)	-0.4 (2)	-0.2 (2)	0.4 (2)
C 13	-0.0242 (4)	0.2842 (2)	0.5562 (5)	3.2 (2)	3.1 (2)	2.5 (2)	0.7 (2)	-0.1 (1)	-0.3 (1)
C 14	-0.0283 (4)	0.3399 (2)	0.6168 (5)	4.6 (2)	3.2 (2)	2.8 (2)	1.1 (2)	-0.4 (2)	-0.7 (2)
C 15	-0.1093 (5)	0.3555 (2)	0.7187 (6)	6.6 (3)	4.6 (2)	3.8 (2)	2.3 (2)	0.3 (2)	-1.0 (2)
C 16	-0.1861 (5)	0.3157 (3)	0.7585 (6)	6.2 (3)	7.6 (4)	3.9 (2)	3.3 (3)	1.9 (2)	0.3 (2)
C 17	-0.1859 (4)	0.2607 (2)	0.6957 (6)	4.5 (3)	6.0 (3)	3.7 (2)	1.4 (2)	1.2 (2)	0.5 (2)

Atom	x	y	z	R ₁₁ oder B	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
C 18	-0.1044 (4)	0.2446 (2)	0.5940 (5)	3.9 (2)	3.9 (2)	3.3 (2)	0.4 (2)	0.7 (2)	-0.2 (2)
C 19	0.2089 (3)	0.1223 (2)	0.1581 (5)	2.4 (2)	2.5 (2)	2.7 (2)	-0.0 (1)	0.4 (1)	0.1 (1)
C 20	0.1717 (3)	0.0819 (2)	0.0387 (5)	2.4 (2)	2.2 (2)	2.5 (2)	0.1 (1)	0.6 (1)	-0.1 (1)
C 21	0.2431 (4)	0.0399 (2)	-0.0081 (6)	3.6 (2)	3.0 (2)	3.8 (2)	0.1 (2)	1.0 (2)	-0.7 (2)
C 22	0.3511 (4)	0.0396 (2)	0.0632 (6)	3.5 (2)	3.9 (2)	5.7 (3)	1.4 (2)	1.4 (2)	0.4 (2)
C 23	0.3898 (4)	0.0793 (2)	0.1799 (6)	2.4 (2)	4.8 (2)	5.6 (3)	0.8 (2)	-0.2 (2)	0.6 (2)
C 24	0.3182 (4)	0.1212 (2)	0.2281 (6)	2.9 (2)	3.8 (2)	4.0 (2)	-0.1 (2)	-0.4 (2)	-0.3 (2)
C 25	0.0192 (3)	0.1413 (2)	0.0657 (5)	1.8 (2)	2.9 (2)	3.0 (2)	-0.3 (1)	0.6 (1)	0.1 (1)
C 26	0.0538 (3)	0.0932 (2)	-0.0153 (5)	2.2 (2)	2.5 (2)	2.5 (2)	-0.4 (1)	0.5 (1)	-0.2 (1)
C 27	-0.0209 (4)	0.0639 (2)	-0.1257 (5)	3.7 (2)	3.5 (2)	3.6 (2)	-0.3 (2)	0.3 (2)	-0.6 (2)
C 28	-0.1294 (4)	0.0828 (2)	-0.1528 (6)	3.7 (2)	5.0 (2)	4.3 (2)	-1.3 (2)	-0.7 (2)	0.2 (2)
C 29	-0.1639 (4)	0.1301 (2)	-0.0713 (7)	2.1 (2)	5.1 (2)	6.3 (3)	-0.1 (2)	-0.5 (2)	1.0 (2)
C 30	-0.0903 (4)	0.1604 (2)	0.0387 (6)	2.7 (2)	3.4 (2)	5.2 (2)	0.6 (2)	0.9 (2)	0.4 (2)
H 4	0.222 (3)	0.234 (1)	0.201 (4)	1.8(0.7)					
H 5	0.055 (3)	0.147 (2)	0.595 (4)	2.6(0.8)					
H 9	0.047 (4)	0.453 (2)	0.641 (6)	5.3(1.2)					
H 10	0.195 (4)	0.493 (2)	0.496 (7)	7.2(1.4)					
H 11	0.275 (4)	0.430 (2)	0.314 (5)	4.4(1.0)					
H 12	0.232 (3)	0.340 (2)	0.267 (5)	3.5(0.9)					
H 15	-0.111 (4)	0.392 (2)	0.759 (5)	4.5(1.0)					
H 16	-0.238 (4)	0.325 (2)	0.821 (6)	6.2(1.3)					
H 17	-0.252 (4)	0.231 (2)	0.714 (6)	5.4(1.2)					

Atom	x	y	z	B ₁₁ oder B	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
H 18	-0.105	(3)	0.210	(2)	0.549	(5)	3.5(0.9)		
H 21	0.223	(3)	0.016	(2)	-0.084	(5)	3.7(0.9)		
H 22	0.385	(4)	0.018	(2)	0.040	(5)	4.1(1.0)		
H 23	0.462	(4)	0.080	(2)	0.228	(6)	5.2(1.1)		
H 24	0.335	(4)	0.142	(2)	0.310	(6)	6.0(1.3)		
H 27	0.006	(3)	0.033	(2)	-0.164	(5)	3.5(0.9)		
H 28	-0.188	(4)	0.066	(2)	-0.232	(6)	5.7(1.2)		
H 29	-0.236	(4)	0.143	(2)	-0.104	(5)	4.8(1.1)		
H 30	-0.118	(4)	0.194	(2)	0.097	(5)	4.4(1.0)		

Mein ganz besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Karl Plieth, der lange Jahre mein Chef und Betreuer meiner Doktorarbeit war. Ihm verdanke ich meine kristallographische Ausbildung sowie stete Förderung in allen Bereichen. Meine erste, leider vergebliche Doktorarbeit begleitete er mit nie erlahmendem Interesse und immer wiederholter Aufmunterung. Ein unglückliches Schicksal beendete sein Leben am 6. Oktober 1973, so daß er die hier vorliegende Arbeit nicht mehr lesen und begutachten konnte.

Herrn Prof. Dr. G. Ruban danke ich ebenfalls herzlich für sein stets gezeigtes Interesse am Fortgang meiner Arbeit, für mancherlei Beratung in strukturanalytischen Fragen, für die Überlassung einiger Rechenprogramme und nicht zuletzt für seine Bereitschaft, an Stelle meines verstorbenen Doktorvaters die Rolle des ersten Gutachters zu übernehmen.

Ich möchte auch nicht versäumen, den Herren Dr. P. Luger und Dr. W. Dreißig für die Überlassung von Rechenprogrammen sowie die Beratung in Fragen des Programmierens und des Rechnens an EDV-Anlagen zu danken.

Herrn Prof. Dr. D. Rewicki, der uns freundlicherweise die untersuchte Substanz zur Verfügung stellte, bin ich für seine Diskussion über die chemischen Aspekte dieser Arbeit sowie sein kurzfristiges Einspringen als zweiter Gutachter sehr verbunden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Berliner Senator für Wirtschaft und Kredit (ERP-Mittel) sei für die großzügige Ausstattung mit Sachmitteln ebenfalls gedankt.

Lebenslauf

Am 1. Juli 1930 wurde ich, Walter Wendling, als Sohn des kaufmännischen Angestellten Dr. Bernhard Wendling und seiner Ehefrau Marie Wendling, geb. Glüsing, in Berlin geboren. Nach 4-jähriger Grundschulzeit in Berlin-Siemensstadt besuchte ich von 1940 bis zu meinem Abitur im Juni 1948 die Freiherr-vom-Stein-Schule in Berlin-Spandau, mit einer 1 1/4-jährigen Unterbrechung während der letzten Kriegsjahre, innerhalb deren ich zur Oberschule für Jungen in Frankfurt/Oder ging.

Nach einer 9-monatigen Tätigkeit als Universitätspraktikant bei den Siemens-Schuckert-Werken, begann ich im Sommersemester 1949 mein Chemiestudium an der Freien Universität Berlin. Am 2.4.1952 absolvierte ich meine Vordiplomprüfung. Im Oktober 1953 begann ich im Fritz-Haber-Institut der MPG in der Abteilung von Herrn Prof. Dr. I.N. Stranski und unter der Anleitung des damaligen Privatdozenten Dr. K. Plieth meine Diplomarbeit. Am 20.12.1955 legte ich an der Freien Universität meine Diplomprüfung ab, um dann, weiterhin im Fritz-Haber-Institut unter Herrn Dr. Plieth, meine Dissertation zu beginnen. Diese Arbeit mußte ich jedoch nach jahrelangen Bemühungen und immer neuen Ansätzen schließlich als aussichtslos aufgeben. Die jetzt vorgelegte zweite Arbeit wurde Anfang 1970 im Institut für Kristallographie der Freien Universität begonnen.

Nebenher war ich fast die gesamte Zeit im Rahmen von Assistentenstellen an Lehr- und Verwaltungsaufgaben im Institutsbereich beteiligt. Einer rund 3-jährigen Hilfsassistentenzeit folgte am 1.12.1959 die Ernennung zum wissenschaftlichen Assistenten im Beamtenverhältnis auf Widerruf an der Freien Universität. Damit verbunden war mein Umzug an das Max-Volmer-Institut (für Physikalische Chemie) der Technischen Universität Berlin, wo ich mich an der Betreuung des Physikalisch-Chemischen Praktikums (damals noch für Studenten der TU und der FU) beteiligte, dessen Gesamtleitung mir bald danach übertragen wurde. Am 1.2.1962 wurde ich in eine planmäßige Assistentenstelle der TU versetzt, nachdem mein Doktorvater eine a.o. Professur für Spezielle Physikalische Chemie an der TU erhalten hatte. Ich folgte ihm in

neu einzurichtende Institutsräume im IBM-Haus am Ernst-Reuter-Platz. Vier Jahre später erhielt er einen Ruf auf das neuerschaffene Ordinariat für Kristallographie an der FU. Er zog mit der gesamten Einrichtung und Belegschaft des Instituts für Spezielle Physikalische Chemie in das neuerbaute Mineralogische Institut der FU in Berlin-Dahlem. Im Zusammenhang damit wurde ich auf dem Wege einer erneuten Versetzung am 1.4.1966 in eine Assistentenstelle der FU eingewiesen. Am 13.3.1967 erfolgte dann meine Ernennung zum Oberassistenten.

Seit dem Jahre 1957 bin ich verheiratet, seit 1963 Vater einer Tochter.

